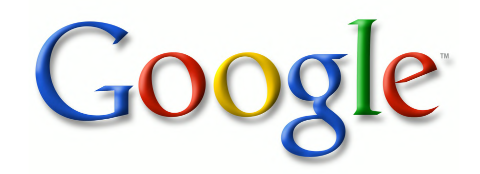
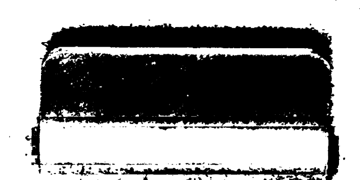
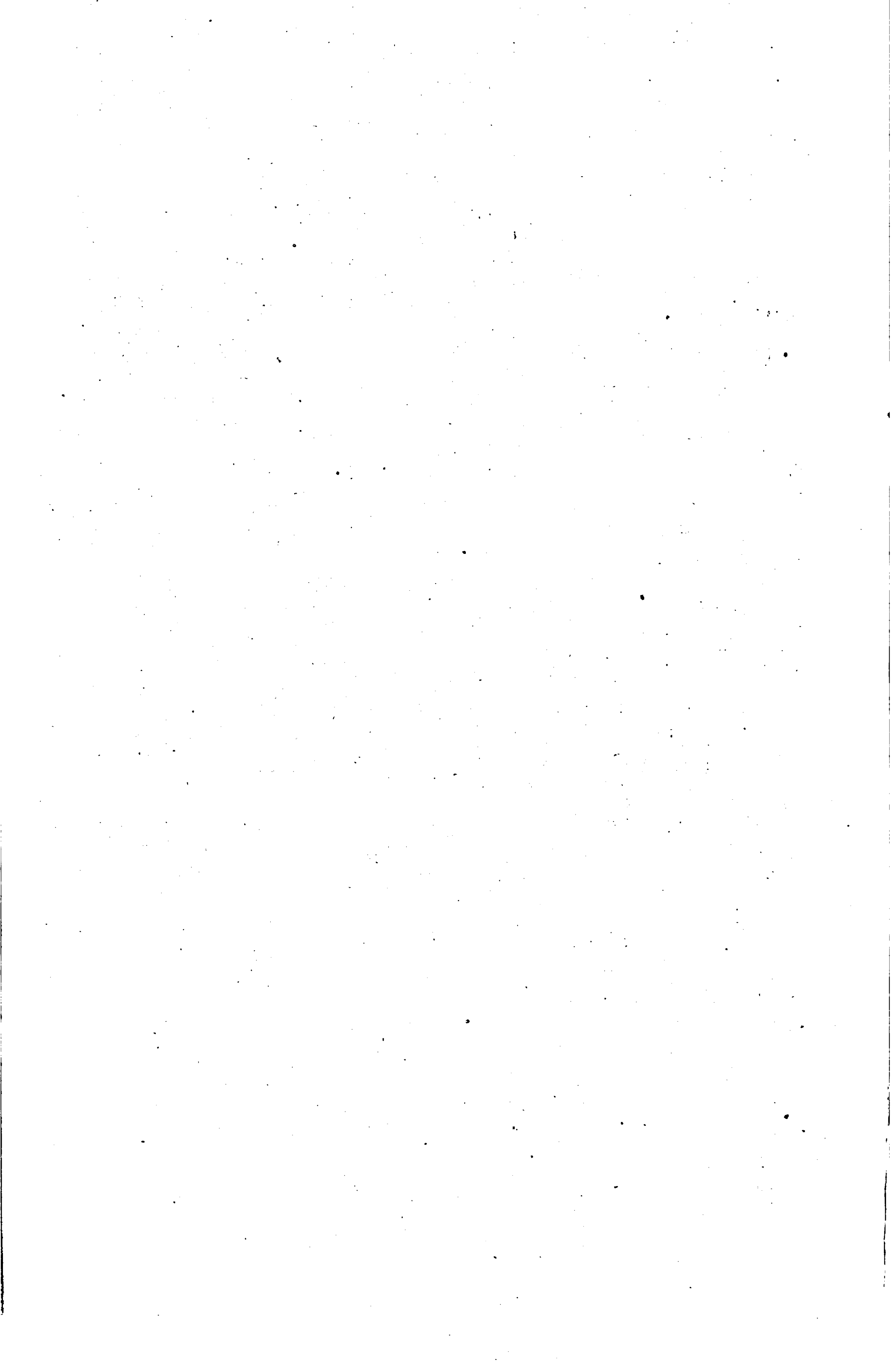










VORLESUNGEN

ÜBER

THEORETISCHE UND PHYSIKALISCHE

CHEMIE

ERSTES HEFT

DIE CHEMISCHE DYNAMIK



VORLESUNGEN

ÜBER

THEORETISCHE UND PHYSIKALISCHE

CHEMIE

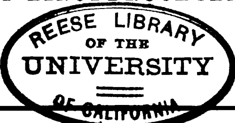
VON

J. H. VAN 'T HOFF

ERSTES HEFT

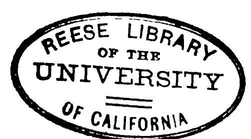
DIE CHEMISCHE DYNAMIK

MIT IN DEN TEXT EINGEDRUCKTEN ABBILDUNGEN



BRAUNSCHWEIG
DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN
1898

VORWORT.

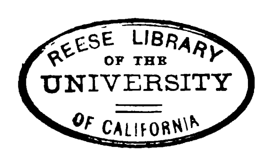


Die vorliegende Arbeit giebt die Vorlesungen wieder, die als „Ausgewählte Kapitel der physikalischen Chemie“ an der Universität Berlin von mir abgehalten wurden. Thatsächlich enthält sie noch etwas mehr, da es bei der knapp bemessenen Zeit nur möglich war, einige Hauptpunkte herauszugreifen, um bei einstündiger Vorlesung in der Spanne von vier Semestern das ganze Gebiet zu durchstreifen. So mag denn das kleine Buch vielleicht ein willkommener Leitfaden sein für denjenigen, der speciell auch die neuesten Errungenschaften der physikalischen Chemie sich aneignen will.

Charlottenburg, im Januar 1898.

J. H. van 't Hoff.





INHALTSVERZEICHNIS DES ERSTEN TEILES.



Einteilung der ganzen Arbeit und gewählte Behandlungsweise.

Bei der Willkür, welche jeder Einteilung anklebt, kommt es wesentlich darauf an, die Wahl so zu treffen, dafs leicht ersichtlich ist, wo alles hingehört. Geeignet für meine Vorlesungen schien mir aus diesem Grunde die von Lothar Meyer in den späteren Auflagen seiner „Modernen Theorieen der Chemie“ befolgte Behandlungsweise, wobei das Ganze in Statik und Dynamik zergliedert wird. Die Statik behandelt dann den einheitlichen Körper, also Ansichten über den Bau der Materie, Molekular- und Atomauffassung, Konstitutionsbestimmung hinauf bis zur Ermittelung der Konfiguration. Die Dynamik ist dann der gegenseitigen Verwandlung mehrerer Körper gewidmet, also der chemischen Umwandlung, der Affinität, der Reaktionsgeschwindigkeit und dem chemischen Gleichgewicht.

Beigefügt habe ich dann eine dritte Abteilung, worin Vergleich von Körper zu Körper Hauptzweck ist, also Beziehungen zwischen Eigenschaften, chemisch sowie physikalisch, und Zusammensetzung.

Diese Einteilung habe ich auch bei Umarbeitung für den Druck beibehalten, nur in der Reihenfolge ist, entsprechend der Entwickelung der chemischen Wissenschaft in den letzten Jahrzehnten, eine Abänderung gemacht. Die Dynamik, also die Reaktions- und Gleichgewichtslehre, kam bis dahin in zweiter Linie. Seitdem dieselbe aber, speciell durch Anschlufs der Lehre vom chemischen Gleichgewicht an die Thermodynamik einen stets breiteren und vollkommen sicheren Boden gewonnen hat, stellt sie sich in den Vordergrund des chemischen Lehrgebäudes und scheint dazu mehr und mehr berufen. Versuchsweise ist also folgende Anordnung gewählt:

Erster Theil. Die chemische Dynamik.

Zweiter Theil. Die chemische Statik.

Dritter Theil. Beziehungen zwischen Eigenschaften und Zusammensetzung

Der logische Vorteil, der hierdurch gewonnen wird, liegt wesentlich darin, dafs in der ersten Abteilung zunächst ohne jede Hypothese über die Natur der Materie vorgegangen werden kann und dann auch wesentlich nur die molekulare Auffassung hinzu tritt. Erst in der zweiten Abteilung tritt die atomistische Hypothese in den Vordergrund und die verwickelten damit zusammenhängenden Probleme der Konfiguration. Zuletzt kommt dann das meistens noch ganz ins Dunkle gehüllte Problem der Beziehungen von Körper zu Körper.

Ein paar Bedenken dürfen jedoch nicht unerwähnt bleiben. Von logischer Seite läfst sich einwenden, dafs die Statik doch schliefslich einem einfacheren Problem gewidmet ist, indem dieselbe sich mit dem einheitlichen Körper im Ruhezustand beschäftigt, während die Dynamik mit einem Körperkomplex in chemischer Wirkung handelt. Dies Bedenken wird jedoch abgeschwächt bei Berücksichtigung, dafs der einheitliche Körper dem nach vollzogener Reaktion eingetretenen Zustand chemischen Gleichgewichts, und zwar einfachster Form, entspricht und demnach Kapitel II der eingehenderen Untersuchung dieses Endzustandes gewidmet ist.

In pädagogischer Hinsicht hat das Voranstellen der Dynamik Bedenkliches wesentlich nur für den Chemiker, der nicht physikalisch etwas vorgebildet ist und auch noch nicht die Hauptzüge seines eigenen Gebietes beherrscht.

Die gewählte Behandlungsweise entspricht derjenigen, welche ich beim Unterricht befolgt habe. Dieselbe besteht wesentlich darin, dafs jede Gesetzmäfsigkeit von einem konkreten, experimentell behandelten, geeignet gewählten Fall ausgehend, entwickelt wird. Daran knüpft sich dann die möglichst graphisch gehaltene Darstellung der Gesamtresultate, die Schlufsfolgerung und zuletzt die theoretische Erörterung über die Allgemeinheit und Tragweite dieser Schlufsfolgerung. Dem im Vorwort erwähnten Zweck entsprechend, ist als specieller Fall womöglich dasjenige gewählt, was im eigenen Laboratorium gelegentlich zur Untersuchung kam.



Erster Teil.

Die chemische Dynamik.

Inhalt und Einteilung. Wenn auch die chemische Dynamik dem Namen nach in erster Linie dem Problem der chemischen Umwandlung sich widmet, so wird doch bei deren Behandlung hier der Endzustand dieser chemischen Umwandlung, also das chemische Gleichgewicht, in den Vordergrund zu stellen sein. Diese Behandlungsweise entspricht ganz dem Arbeitsplan, wie es einleitend entwickelt wurde und wobei eben betont war, dafs die chemische Dynamik voran zu stellen ist, weil sie durch die dahin gehörige Lehre des chemischen Gleichgewichts und deren Anschlufs an die Thermodynamik der Chemie einen sicheren Boden gewährt.

Indem also die Lehre des chemischen Gleichgewichts vorangeht, kommt als zweite Abteilung der Vorgang, wodurch dieser Endzustand erreicht wird, also die chemische Reaktion. Ein neuer Faktor, die Zeit, tritt dann hinzu und die Hauptaufgabe gilt den Gesetzen der Reaktionsgeschwindigkeit, in möglichst engem Anschlufs an die des Gleichgewichts. Naturgemäfs liegen also folgende Kapitel vor:

I. Das chemische Gleichgewicht.
II. Die Reaktionsgeschwindigkeit.

I. Das chemische Gleichgewicht.

Wie jede Naturerscheinung, läfst sich auch die Erscheinung des chemischen Gleichgewichtes von zwei wesentlich verschiedenen Gesichtspunkten auffassen; beide Auffassungen, die sich bis jetzt

gegenseitig ergänzen, könnte man als thermodynamische und molekulare oder atomistische umschreiben.

Einerseits kann man die chemische Gleichgewichtserscheinung rein äufserlich auffassen, ohne an irgend einen derselben zu Grunde liegenden Mechanismus zu denken. Betrachten wir z. B. die Zersetzung des Schwefelammoniums:

$$NH_5S = NH_3 + H_2S,$$

die bekanntlich bei gleichzeitiger Anwesenheit der festen Verbindung und der gasförmigen Spaltprodukte bei einer bestimmten Maximaltension dieser letzteren abschliefst; in dieser Zersetzung erblickt man vom ersten Standpunkte einfach Bildung bis zu einer gewissen Grenze eines Dampfes aus einem gleich zusammengesetzten festen Körper. Druck, Volumen, Temperatur, Aggregatzustand, empirische Zusammensetzung, das sind dann die rein experimentell bestimmbaren Faktoren, womit man sich begnügt. Die Beziehung zur physikalischen Erscheinung des Verdampfens liegt dann auf der Hand und das verbindende Glied bilden die in beiden Fällen anwendbaren thermodynamischen Grundsätze.

Weiter läfst sich die Sache verfolgen, falls man den sich abspielenden Mechanismus mit in Betracht zieht und speciell bei der chemischen Gleichgewichtserscheinung fällt dann dieser ins Gewicht. Schon der Ruhezustand, welcher beim Erreichen der Maximaltension eine verdampfende Flüssigkeit charakterisiert, ist wohl nur ein scheinbarer, auf gleichzeitiger und gleichmäfsiger Dampfbildung und Kondensation beruhend, und beim Schwefelammonium fügt sich noch mehr hinzu, da eben die Dampfbildung von einer Spaltung in Schwefelwasserstoff und Ammoniak herrührt. Und praktischen Wert bekommt diese Erkennung da, wo es sich um den Einflufs handelt, welchen ein Zusatz von Ammoniak z. B. auf den Gleichgewichtszustand hat. So läfst sich daher die zweite Hauptaufgabe umschreiben als genauere Kenntnis der homogenen Mischungen und der Gleichgewichtserscheinungen, welche sich darin abspielen.

Unverkennbar ist das Bestreben der Neuzeit, allmählich die erste, rein thermodynamische Auffassung, auf Kosten der zweiten, der molekularen, zu entwickeln, was beim immerhin

hypothetischen Charakter der letzteren seine Berechtigung hat. Aber noch steht die letzte als einstweilen notwendige aufrecht und wir wollen diesem Standpunkte entsprechend die chemischen Gleichgewichtserscheinungen auch ferner durch ein Symbol vorstellen, welches dasjenige, was vom Mechanismus zu denken ist, bildlich ausdrückt.

Das Gleichgewicht bei Schwefelammoniumzersetzung läfst sich dann folgenderweise veranschaulichen:

$$NH_5S \rightleftarrows NH_3 + H_2S,$$

wo die entgegengesetzten Pfeile die beiderseitig vor sich gehenden gedachten Verwandlungen vorstellen, während die Formeln einen Einblick in die Zusammensetzung der Dampfmischung gewähren.

§. 1. Das chemische Gleichgewicht, in seiner äufseren Erscheinung betrachtet. Anschlufs an die Physik. Thermodynamische Anwendung.

A. Die physikalischen Gleichgewichtserscheinungen bei einem einheitlichen Körper.

Um die Gleichgewichtserscheinungen zunächst in deren einfachster Form vorzuführen, seien die Änderungen verfolgt, deren ein bestimmter Körper fähig ist, der nur physikalisch sich zu ändern vermag und wo es sich also wesentlich um die verschiedenen Aggregatzustände handelt. Ein Bild der für unseren Zweck wesentlichen Erscheinungen sei an Hand der Beobachtungen von Ramsay[1]) und Fischer[2]), zunächst über die Verdampfung, entwickelt. Die Einzelheiten der Methode, als mehr von rein physikalischem Interesse, seien nur kurz erwähnt; es handelte sich bei den ersteren Beobachtungen um Maximaltensionsbestimmung am Benzol; sie wurde von Ramsay auf sog. dynamischem Wege, d. h. durch Siedepunktsbestimmung bei konstantem Druck, ausgeführt; von Fischer auf sog. statischem Wege ermittelt, also durch Tensionsbeobachtung bei bekannter Temperatur. Das Resultat sei in Millimetern Quecksilber gegeben:

[1]) Phil. Mag. 23, 61. — [2]) Wied. Ann. 28, 400.

Temperatur	Druck (Fischer)	Druck (Ramsay)
0°	26,4	26,54
1	27,87	28,04
2	29,43	29,61
3	31,1	31,26
4	32,84	32,99
5	34,68	34,8
6	36,6	36,69

Im wesentlichen stimmen also beide Angaben überein, entsprechend dem Gesetz, dafs das Sieden eintritt, sobald die Maximaltension dem Druck der Umgebung gleichkommt.

Führen wir jetzt die weiteren Angaben von zehn zu zehn Grad an, um den Hauptcharakter der Tensionskurve ersichtlich zu machen:

Temperatur	Druck	Differenz für 10° Unterschied	Quotient für 10° Differenz
10°	45,19		
20	74,13	28,94	1,64
30	117,45	43,32	1,58
40	180,2	62,75	1,53
50	268,3	88,1	1,49
60	388,51	120,21	1,45
70	548,16	159,65	1,41
80	755	206,84	1,38

Es zeigt sich, dafs die Tensionsdifferenz für 10° Unterschied stark ansteigt, dafs jedoch der Quotient sich nicht so sehr bedeutend ändert und nur allmählich etwas sinkt. Auf diese Eigentümlichkeit sei schon jetzt Nachdruck gelegt, weil dieselbe sich, und aus fafslichem Grunde, bei den chemischen Gleichgewichtserscheinungen, sogar bei der Reaktionsgeschwindigkeit, wiederfindet. Die Kurve, welche die Beziehung zwischen Druck P, als Ordinate, und Temperatur T, als Abscisse, wiedergiebt, hat also die bekannte Form der Linie AB in Fig. 1, und wir können beifügen, dafs das Zeichenfeld, welches sämtliche Möglichkeiten

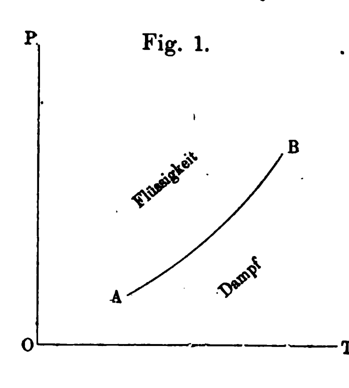


Fig. 1.

von Druck und Temperatur enthält, durch diese Linie *AB* in zwei Hälften geteilt wird, deren untere den Umständen, wobei Benzol als (ungesättigter) Dampf, und deren obere denjenigen entspricht, wobei es als (mehr oder weniger komprimierte) Flüssigkeit besteht, während nur die Grenzlinie das Vorhandensein beider Zustände vorstellt.

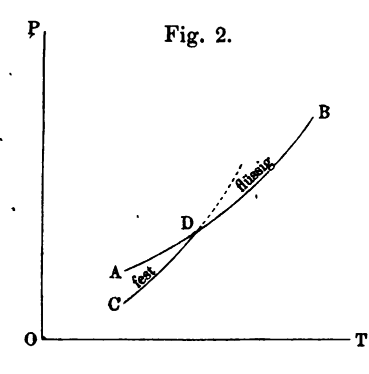


Fig. 2.

Fügen wir jetzt auch das feste Benzol hinzu, unter Hinzuziehung der jüngsten sehr genauen Angaben von Ferche[1]) und stellen wir die diesbezüglichen Angaben neben diejenigen (ebenfalls durch Ferche bestimmt) für die flüssige Substanz, bei entsprechenden Temperaturen, wo also diese Substanz in unterkühltem Zustande sich befindet:

Temperatur	Tension (flüssig)	Tension (fest)
0°	26,6	24,61
1	28,1	26,31
2	29,65	28,17
3	31,3	30,18
4	33,06	32,34
5	34,93	34,64
5,58	36,06	36,06

Stellen wir auch dies graphisch durch die Fig. 2 vor, so kommen die zwei wesentlichen Ergebnisse des obigen scharf zum Ausdruck:

1. Beim Schmelzpunkt *D* (unweit 5,58°)[2]) werden die Tensionen des festen und flüssigen Körpers gleich;

2. Unterhalb des Schmelzpunktes hat der feste Körper die kleinere Tension, *CD*; oberhalb desselben würde, falls existenzfähig, dem festen Körper die größere Tension zukommen.

Der Schmelzpunkt stellt sich somit als ein Schneidepunkt zweier Tensionskurven heraus[3]).

[1]) Inaugural-Dissertation. Halle 1890. — [2]) Direkte Bestimmung ergab 5,455°. — [3]) Beiläufig sei erwähnt, daſs durch Bremer-Froweins Differentialtensimeter (Zeitschr. f. phys. Chem. **1**, 5) obiges Resultat wohl noch genauer bestimmbar wäre.

Beiden Resultaten kommt offenbar allgemeine Gültigkeit zu; denken wir uns doch getrennt neben einander im Vakuum festes und flüssiges Benzol, so wird durch eine Art Destillation die Umwandlung in der Richtung desjenigen mit kleinster Tension erfolgen; also bei Tensionsgleichheit (unweit 5,58⁰ im obigen Fall) keine Umwandlung, mit anderen Worten Gleichgewicht zwischen fest und flüssig, entsprechend dem beim Schmelzpunkte bestehenden Zustande. Unterhalb des Schmelzpunktes, wo die Tension des festen Benzols die kleinere ist, muss eine Destillation von flüssig nach fest, resp. ein Erstarren erfolgen, während oberhalb dieses Schmelzpunktes das Umgekehrte vorauszusehen ist.

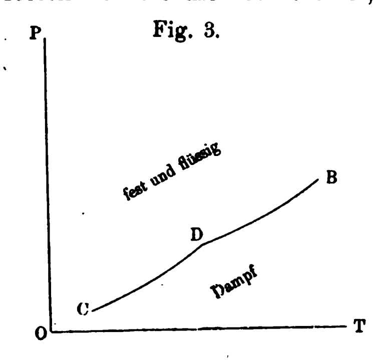


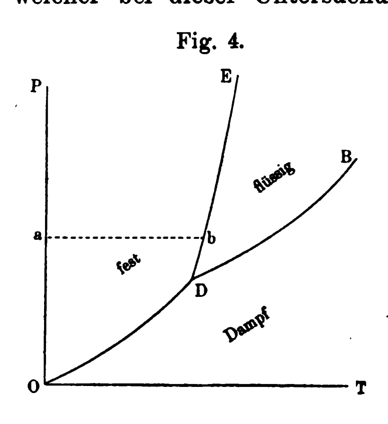
Fig. 3.

Betrachten wir schliefslich noch das Kurvenbild der Fig. 2 unter Berücksichtigung der Stabilität, welche den dadurch vorgestellten Zuständen entspricht. Die dem, in Berührung mit gesättigtem Dampf befindlichen, flüssigen Zustande entsprechende Kurve *AB* zerfällt durch Schneidung mit *CD* in zwei Teile: der obere, *DB*, entspricht dem flüssigen Benzol oberhalb des Schmelzpunktes, also einem stabilen Zustande; der untere, *AD*, im Gegenteil entspricht der Flüssigkeit unterhalb deren Schmelzpunktes, dem unterkühlten Zustande also, welcher durch Berührung mit der kleinsten Menge festen Benzols oder durch Bewegung zum Erstarren kommt und demnach als instabil bezeichnet werden kann. Das auf den festen Zustand sich beziehende Stück *CD* läfst sich als Kurve ebenfalls durchführen, bezieht sich dann jedoch rechts von *D* auf den festen Zustand oberhalb des Schmelzpunktes, wo nicht nur von instabil, sondern auch von nicht realisierbar die Rede ist, es würde z. B. Eis oberhalb 0⁰ entsprechen.

Da es sich im Nachfolgenden in erster Linie um stabile Zustände handelt, wollen wir in Fig. 3 nur die Kurventeile *CD* und *DB* hineinbringen. Das Zeichenfeld wird dann wiederum in eine obere und untere Hälfte geteilt, wovon letztere, unter-

halb *CDB* gelegen, sich wie früher (Fig. 1) auf (ungesättigten) Dampf bezieht; die obere bezieht sich jedoch jetzt nicht nur auf die flüssige, sondern auch auf die feste Substanz, und es handelt sich noch um die Grenzlinie zwischen beiden. Dafs dieselbe von *D* ausgeht, ist einleuchtend und die Fortsetzung nach oben entspricht einer Reihe von Schmelzpunkten bei allmählich steigendem Druck, die ebenfalls von Ferche bestimmt wurden. Durch den höchsten Druck von 3742,7 mm, welcher bei dieser Untersuchung zur Geltung kam, wurde der Schmelzpunkt nur um 0,143° erhöht. Die Grenzlinie zwischen fest und flüssig steigt also fast vertikal, etwas nach rechts gehend, wie es die Fig. 4 durch *DE* zum Ausdruck bringt.

Fig. 4.



Diese Berücksichtigung des Einflusses von Druck auf Schmelzpunkt bringt nun noch eine genauere Umschreibung des Punktes *D* mit sich. Bis dahin ist derselbe einfach als dem Schmelzpunkte entsprechend bezeichnet; es entspricht dieser Punkt *D* jedoch nur dem Schmelzpunkt bei einem ganz bestimmten Druck und zwar demjenigen der Maximaltension. Der gewöhnliche, beim Atmosphärendruck beobachtete Schmelzpunkt entspricht offenbar Punkt *b*, den man durch Konstruktion erhält, indem von *O* aus vertikal ein Stück *Oa*, entsprechend Atmosphärendruck, ausgemessen und dann die Horizontale *ab* gezogen wird. Praktisch ist die Differenz unbedeutend und beträgt im gewählten Falle, bei Benzol, 0,03°, um welche Differenz der *D* entsprechende Schmelzpunkt niedriger liegt als der gewöhnlich beobachtete. Theoretisch kommt jedoch eine wichtige Thatsache hinzu: es ist *D* der einzig mögliche Punkt, bei dessen Temperatur nebeneinander, im Gleichgewicht, die drei Zustände fest, flüssig und dampfförmig, bestehen können; *D* wird dem entsprechend als Tripelpunkt bezeichnet.

Der Einblick vereinfacht sich noch durch die Bemerkung, dafs die Figur einerseits Felder enthält, anderseits Linien, welche diese Felder begrenzen und schliefslich den Punkt, wo diese Linien zusammentreffen. Die Felder beziehen sich auf die Umstände, wo das Benzol nur in einem Zustande, sei es fest, flüssig oder dampfförmig, besteht; die Linien auf diejenigen, wo zwei Zustände möglich sind, zu Kombinationen von flüssig und dampfförmig, fest und flüssig oder fest und dampfförmig; im Schnittpunkt schliefslich und unter den darin bezeichneten Umständen allein existieren nebeneinander fest, Flüssigkeit und Dampf.

Vervollständigen wir schliefslich das Zeichenfeld, indem wir, von D ausgehend, die Kurven möglichst weit durchführen, so ist *ein* Ergebnis sofort ersichtlich: die Grenze zwischen flüssig und fest verschwindet beim kritischen Punkt, also für Benzol bei einer Temperatur von 280,6° und bei einem Druck von 49,5 Atmosphären; dort schliefst also die Grenzlinie von D nach rechts gehend in B ab und rechts davon fliefsen Dampffeld und Flüssigkeitsfeld zusammen. Die von D nach links ausgehende Linie, entsprechend Maximaltension der festen Substanz, läfst sich auch durchführen, indem die obige empirische Bemerkung zu Hülfe gezogen wird, dafs eine gleiche Temperaturdifferenz einem gleichen Tensionsquotienten entspricht; demnach geht die Tension also niemals auf Null herunter, kommt aber diesem Nullwert allmählich so nahe, dafs wir, falls der Ausgangspunkt O der Zeichnung beim absoluten Null gewählt wird, ganz ruhig auch den Anfangspunkt dieser Tensionskurve nach O verlegen können [1]). Dann bleibt noch die aufsteigende Kurve DE, welche die Grenze zwischen fest und flüssig bildet, zu verfolgen; deren Endpunkt ist bis dahin nicht erreicht, aber als möglich, vielleicht gar als wahrscheinlich mag dahin gestellt werden, dafs auch flüssig und fest bei bestimmter Temperatur und Druck für jeden Körper ihre scharfe Differenz einbüssen werden, um in einem amorphen halbfest, halbflüssigen Zustand zusammenzukommen. In der Zeich-

[1]) Später wird sich herausstellen, dafs theoretische Andeutungen vorliegen, wonach eben beim absoluten Nullpunkt die Tension auch auf Null herabsinkt.

nung soll dies durch den Endpunkt E angedeutet sein, mit der Bemerkung, dafs es Spring gelungen zu sein scheint, diesen Punkt zu überschreiten, indem Pulver von festen Metallen dem von ihm angewandten Druck von mehr als 1000 Atmosphären ausgesetzt, durch Homogenität, krystallinisches Gefüge u. s. w. ganz den Eindruck machten, als wären sie geschmolzen gewesen (Lehmanns fliefsende Krystalle).

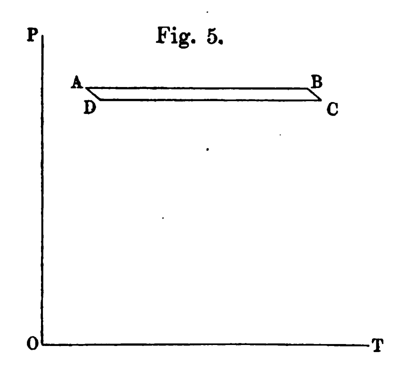


Fig. 5.

Betrachtet man diese Thatsachen und deren graphische Darlegung von thermodynamischer Seite, so führt der bekannte, auf Verdampfung angewandte reversible Kreisprozefs sofort zum Ziel. Wir verdampfen bei T z. B. 1 kg Benzol unter konstantem Maximaldruck; die entsprechende Volumvergröfserung V Mr³ ist in Fig. 5 durch AB vorgestellt. Wir lassen den Dampf sich ohne Wärmeabgabe oder -aufnahme um $d.T$ abkühlen, wobei Druck und Volumen durch BC vorstellbar sind; die beiden Vorgänge im umgekehrten Sinne, CD und DA, schliefsen dann den Kreisprozefs ab, worin $ABCD$ der geleisteten Arbeit entspricht, $= Vd.P$ in Kilogrammmetern, falls der Druck in Kilogrammen pro Quadratmeter angegeben ist; diese Arbeit in Kalorieen kommt dann auf $AVd.P$ ($A = 1/_{423}$). Entsprechend dem zweiten Hauptsatz ist dann diese Arbeit gleich der zur Verdampfung bei T angewandten Wärme q, multipliziert mit dem Quotienten von Temperaturfall $d.T$ und Temperatur T; also:

$$AVd.P = q\frac{d.T}{T} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

Dies ist der streng gültige thermodynamische Ausdruck. Derselbe beherrscht gleichmäfsig die drei Kurven, die sich resp. auf Verdampfung des flüssigen, des festen Körpers und auf den Schmelzprozefs beziehen; q ist je nach dem Falle die latente Verdampfungswärme des flüssigen resp. des festen Körpers, oder drittens die Schmelzwärme; V ist die der Verdampfung von

flüssig oder fest, schliefslich die Schmelzung begleitende Volumzunahme.

Wenden wir dies zunächst auf Verdampfung des flüssigen Benzols an, wobei für 5° der Druck auf 34,93 mm Quecksilber gefunden wurde, bei 5,58° auf 36,06 entsprechend einer Zunahme pro 0,58 von 1,13 mm, d. i. in Kilogrammen pro Quadratmeter $= 1{,}13 \times 13{,}6 = 15{,}37$. Der Wert $\frac{d.P}{d.T}$, wird also, falls man denselben, statt für unendlich kleine, für ziemlich kleine Druck- und Temperaturdifferenzen nimmt, $\frac{15{,}37}{0{,}58} = 26{,}5$, also:

$$A\,T\,\frac{d.P}{d.T} = \frac{273 + 5{,}29}{423}\,26{,}5 = 17{,}5.$$

Der damit zu vergleichende Wert $\frac{q}{V}$ bezieht sich auf die Verdampfungswärme und Volumzunahme, z. B. eines Kilogramms; die Verdampfungswärme ergiebt sich für 5,28° nach Regnault auf 108. Die Volumzunahme schliefslich, die Differenz der Volumina eines Kilogramms Benzoldampf im Kubikmeter bei 5,28° und 35,5 mm wird gefunden, indem nach Avogadro, Gay-Lussac und Boyle das Volumen eines Kilogramms berechnet wird aus demjenigen für Wasserstoff bei 0° und 760, also aus $\frac{1}{0{,}08956}$:

$$\frac{1}{0{,}08956}\;\frac{2\,(1 + 0{,}00366 \,.\, 5{,}28)}{78}\;\frac{760}{35{,}5} = 6{,}25,$$

worin 2 und 78 resp. die Molekulargewichte von Wasserstoff und Benzol. In Abzug kommt das Volumen eines Kilogramms flüssigen Benzols im Kubikmillimeter, also der noch nicht 0,002 erreichende Wert, der nur bei höchster Genauigkeit mitzurechnen ist; und so wird:

$$\frac{q}{V} = \frac{108}{6{,}25} = 17{,}3$$

wenig abweichend vom obigen Wert 17,5.

Eine bedeutende Vereinfachung stellt sich jetzt in der Grundgleichung heraus, falls die eben gemachte Anwendung der Avogadro, Gay-Lussac und Boyleschen Gesetze und der Ver-

nachlässigung des Flüssigkeitsvolumens ein für alle Mal eingeführt wird. Wir setzen dazu die eben genannte Gesetzkombination in der bekannten einfachen Form an:

$$APV = 2T,$$

wo V das Volumen eines Kilogrammmoleküls und also der vor T stehende Faktor für alle Gase und Dämpfe gleich ist (berechenbar z. B. für Wasserstoff aus den Daten: 1 Lr. wiegt bei 0° und 760 mm 0,08956 g; dadurch wird $T = 273$, $P = 10333$, $V = \frac{2}{0{,}08956}$ und somit $\frac{APV}{T} =$ annähernd 2). So entsteht aus der Grundgleichung:

$$q\frac{d.T}{T} = AVd.P = 2T\frac{d.P}{P},$$

oder

$$\frac{d.l.P}{d.T} = \frac{q}{2T^2},$$

worin q sich jedoch jetzt auf das Kilogrammmolekül bezieht.

Die obige Prüfung gestaltet sich jetzt viel einfacher:

$$\frac{d.P}{Pd.T} = \frac{15{,}37}{35{,}5 . 13{,}6 . 0{,}58} = 0{,}0549$$

$$\frac{q}{2T^2} = \frac{108 . 78}{2 . 278{,}28^2} = 0{,}0544.$$

Durch diese neue Gleichung ist nun aber auch ein Einblick in den Lauf der Tensionskurve gewonnen. Denn die integrierte Form, unter Annahme eines konstanten q-Wertes, was von der Wahrheit nicht weit entfernt ist:

$$l.P = -\frac{q}{2T} + \text{Konst.}$$

zeigt, dafs für gleiche, z. B. 10° betragende Temperaturdifferenz der Quotient:

$$l.\frac{P_{T+10}}{P_T} = \frac{5q}{T(T+10)}$$

wegen des ziemlich hohen Wertes der absoluten Temperatur T sich nicht sehr stark ändern wird und nur mit steigender Temperatur etwas zunimmt. Beiläufig sei bemerkt, dafs in dieser Gleichung auch die S. 10 beregte Wahrscheinlichkeit zum Aus-

druck kommt, dafs beim absoluten Nullpunkt der Druck verschwindet, da

$$l.\frac{P_{10}}{P_0} = \frac{5q}{0.10} = \infty,$$

was nur für $P_0 = 0$ zutrifft.

B. Die chemischen Gleichgewichtserscheinungen bei einem einzigen Körper.

Es handele sich jetzt um einen einzigen Körper, der, ohne seine Zusammensetzung zu ändern, sich auch chemisch verwandeln kann, also in isomere oder polymere Formen. Betrachten wir dann nur diese chemischen Änderungen, ohne vorläufig die nebenbei möglichen physikalischen Änderungen zu berücksichtigen, so ist das Gesamtbild dem oben erwähnten vollständig gleich. Ein treffliches Beispiel, jedoch bis dahin ungenügend untersucht, bietet die gegenseitige Umwandlung von Cyansäure, Cyanursäure und Cyamelid. Diesbezüglich ist durch die Untersuchungen von Troost und Hautefeuille[1]) festgestellt, dafs zwischen Cyanursäure und Cyamelid bei gegebener Temperatur ein Gleichgewicht eintritt, das durch eine bestimmte Tension der (gasförmigen) Cyansäure bedingt ist, ganz entsprechend dem Gleichgewicht zwischen Wasser oder Eis und Dampf; nur beruht hier die Verwandlung auf chemischer Änderung, also:

H_2O (flüssig) $\rightleftarrows$ H_2O (gasförmig) oder Wasser $\rightleftarrows$ Dampf

und anderseits:

Cyanursäure $\rightleftarrows$ Cyansäure oder $C_3N_3O_3H_3 \rightleftarrows 3\,CNOH$.

Ein entsprechendes Gleichgewicht stellt sich bei niederer Temperatur zwischen Cyamelid und Cyansäure ein und was nun die Analogie mit dem Gesamtverhalten von Wasser, Eis und Dampf vervollständigt, ist speciell die Beobachtung, dafs, je nachdem oberhalb oder unterhalb 150° gearbeitet wird, die Cyansäure sich zu Cyanursäure oder Cyamelid kondensiert. Das Gesamtbild wird also auch hier durch eine der Fig. 5 vollkommen entsprechende Fig. 6 gegeben, wo die früheren drei Felder, Dampf,

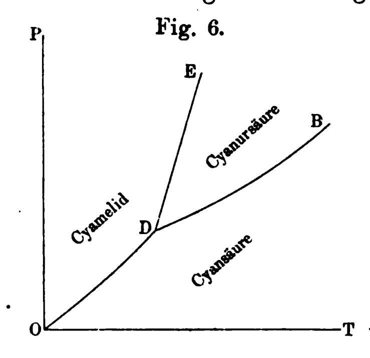
---

[1]) Compt. rend. **67**, 1345.

Eis und Wasser, sich auf resp. Cyansäure, Cyamelid und Cyanursäure beziehen. Experimentell wurde auch die direkte Beobachtung der Verwandlung von Cyamelid in Cyanursäure, welche oberhalb 150° zu erwarten ist, ermittelt; nur die umgekehrte, welche sich unterhalb dieser Temperatur zeigen soll, steht noch aus[1]. Jedoch zweifle ich nicht, dafs mit den neuen, für kleine Substanzmengen geeigneten Dilatometern[2] die wohl äufserst langsam vor sich gehende Verwandlung sich feststellen läfst.

Aus diesem Vergleiche mit den physikalischen Gleichgewichts- und Umwandlungserscheinungen ergiebt sich sofort eine Haupteinteilung auf chemischem Gebiete, je nachdem es sich um Änderungen handelt, die mit der Verdampfung oder mit der Schmelzung vergleichbar sind. Erstere sind die älteren am kohlensauren Kalk zunächst studierten Fälle, und die gegenseitige Verwandlung von Cyamelid oder Cyanursäure in Cyansäure, kurz, das Studium der Kurven OD und DB bildet wohl den einfachsten denkbaren Fall; es handelt sich dabei um Tensionsbestimmung bei gegebener Temperatur, welche nachher öfter in Betracht gezogen werden wird. Die zweite Gruppe der mit dem Schmelzen und Erstarren vergleichbaren Fälle gehört mehr der Neuzeit an; im erwähnten Falle gilt es die gegenseitige Umwandlung von Cyamelid und Cyanursäure; es handelt sich dabei um die Bestimmung der Umwandlungstemperatur bei gegebenem Druck, also Studium der Kurve DE.

Fig. 6.



Betrachtet man die Sache etwas abstrakter, so kann bemerkt werden, dafs es sich, im Fall der physikalischen wie der chemischen Umwandlung, bei den drei Kurvenstücken OD, BD, ED wesentlich um dieselbe Aufgabe handelt, und zwar Bestimmung von

[1] van't Hoff-Cohen, Studien zur chemischen Dynamik 1896, S. 178. — [2] Zeitschr. f. phys. Chem. 17, 49.

Temperatur und Druck, wobei zwei Körperzustände nebeneinander im Gleichgewicht existieren und so ist auch neben den beiden obigen Hauptmethoden eine zweite Verfahrungsweise angewandt, die in der Methodik die erwartete Analogie herbeiführt. Handelt es sich um das Gleichgewicht zwischen Flüssigkeit und Dampf, so kann, statt der Tensionsbestimmung bei gegebener Temperatur (statische Methode), die Siedetemperaturbestimmung bei gegebenem Druck durchgeführt werden (dynamische Methode). Anderseits, bei der Umwandlung von fest in flüssig kann, statt der Temperatur bei gegebenem Druck, der Druck bei gegebener Temperatur ermittelt werden, wie es de Visser[1]) mit seinem Manokryometer that. Es entsteht also folgender Überblick:

	Gleichgewicht zwischen	
	Dampf u. flüssig oder fest	flüssig u. fest (kondensierte Zustände)
Best. d. Temp. bei geg. Druck	Dynam. Methode	Gewöhnl. Verfahren
Best. d. Drucks bei geg. Temp.	Stat. Methode	Manokryometer

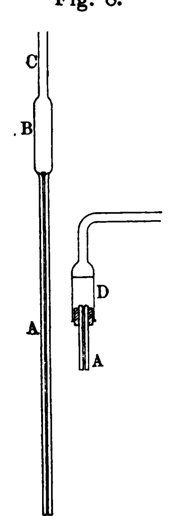
Während weiterhin die der Verdampfung vergleichbare chemische Gleichgewichtserscheinung ausführlich zu erörtern ist, sei hier die dem Erstarren und Schmelzen ähnliche vorgeführt. Sie wurde speciell von Lehmann[2]) in zahllosen Fällen nachgewiesen, wo ein gegebener Körper mehrere Krystallformen annehmen kann; ob es sich hier um eine chemische oder physikalische Verwandlung handelt, wird wohl etwas zusammenhängen mit der Umschreibung, wodurch man beide definirt; Hauptsache ist, dafs es hier, wie beim Erstarren und Schmelzen, eine Temperaturgrenze giebt, oberhalb und unterhalb deren die eine Form schliefslich vorherrscht. Das Verhalten sei beim Schwefel beschrieben, wo alles, besonders auch durch Reichers[3]) Untersuchungen speciell klargelegt ist. Bekanntlich kann der Schwefel rhombisch (oktaedrisch) und monosymmetrisch (prismatisch) auftreten und, wie

Fig. 7.

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 9, 767. — [2]) Molekularphysik 1889. — [3]) van 't Hoff-Cohen, Studien zur chemischen Dynamik 1896, S. 185.

sich ergeben hat, ist 95,6° die Temperaturgrenze, unterhalb deren die rhombische, oberhalb deren die monosymmetrische Form schliefslich vorherrscht. Beim Vergleich mit der Schmelzpunktsbestimmung stöfst man aber auf die eigentümliche Trägheit, mit welcher die Vorgänge hier stattfinden und wodurch z. B. rhombischer Schwefel längere Zeit bedeutend oberhalb 95,6° seine Form beibehalten kann. Bei derartigen Untersuchungen wird dann auch am geeignetsten in zwei Stadien gearbeitet, indem zunächst das Stattfinden der gegenseitigen Umwandlung und dann die genaue Temperaturgrenze ermittelt wird. Ersteres läfst sich leicht mikroskopisch durchführen, indem mit einem, auf jedem Mikroskop aufstellbaren Objekttisch (*C*, Fig. 7) gearbeitet wird, der seitlich bei *A* erhitzt werden kann und mit einem Thermometer *B* versehen ist. Die betreffende Substanz wird, auf einem Objektglase, unter einem dünnwandigen flachen Uhrglase als Deckgläschen, etwas mit Lösungsmittel angefeuchtet, bei abwechselnder Heizung und Kühlung beobachtet. Alsbald gelingt es, die Umwandlung zu beobachten, und dann das Präparat in einem zum Teil umgewandelten Zustande zu erhalten, mit deutlicher Grenzlinie zwischen beiden Formen; die Verschiebung dieser Grenzlinien in der einen oder anderen Richtung läfst sich dann, zumal mit dem Okularmikrometer, bei Temperaturen beobachten, die mehr oder weniger von der gesuchten Grenze entfernt sind. Makroskopisch läfst sich dieselbe öfters durch Krystallisationsversuche festlegen, indem je nach der Temperatur aus einem Lösungsmittel, falls einer Übersättigung vorgebeugt wird, die eine oder die andere Form entsteht.

Fig. 8.



Ist so die Thatsache und die ungefähre Temperatur aufgefunden, so geschieht deren genaue Bestimmung wohl am besten mit einem Dilatometer, wobei die die Umwandlung begleitende, öfters bedeutende, Volumänderung als Kriterium benutzt wird. In neuester Form [1]),

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 17, 50.

die sich auch zum Arbeiten mit sehr kleinen Mengen eignet, ist dies Dilatometer ein an die Kapillare A (Fig. 8, a. v. S.) angeschmolzenes Reservoir B, das von C aus gefüllt wird. Nach Abschmelzen von C und Auspumpen am Ende von A tritt die Flüssigkeit D ein, z. B. Petroleum, oder, falls die Umwandlung überaus träge stattfindet, wie beim Schwefel, eine Flüssigkeit, welche die betreffende Substanz etwas zu lösen vermag (bei Schwefel eine Mischung von Terpentin und Schwefelkohlenstoff). Nachdem dann an A eine Millimeterskala angebracht ist, kann die Empfindlichkeit des Dilatometers bedeutend erhöht werden, indem man die Umwandlung darin einige Male vor sich gehen läfst. Dann wird dieselbe etwa bis zur Hälfte durchgeführt, und von Grad zu Grad in der Nähe der Umwandlungstemperatur durch öfteres stundenlanges Halten auf konstanter Temperatur ermittelt, wo eine anhaltende Ausdehnung (Änderung im einen Sinne), wo eine anhaltende Kontraktion (Änderung im andern Sinne), und wo Volumkonstanz (Gleichgewicht) eintritt.

Als Beispiel seien für Schwefel ein paar Zahlen mitgeteilt:

Temp. 95,1°:	Zeit	5	30	55	65 Minuten
	Höhe der Ölsäule	343,5	340,5	335,7	333 mm
Temp. 96,1°:	Zeit	5	30	55	60 Minuten
	Höhe der Ölsäule	342,7	354,7	360,5	361,5 mm

woraus dann auf etwa 95,6° als Umwandlungstemperatur zu schliefsen ist.

Fahren wir jetzt weiter, immer anschliefsend an das physikalische Analogon, Schmelzen und Erstarren, so fragt sich zunächst: Wie ändert sich diese Umwandlungstemperatur durch Druck? Die obige allgemeine Formel (S. 11):

$$A\,V d.P = q\frac{d.T}{T}$$

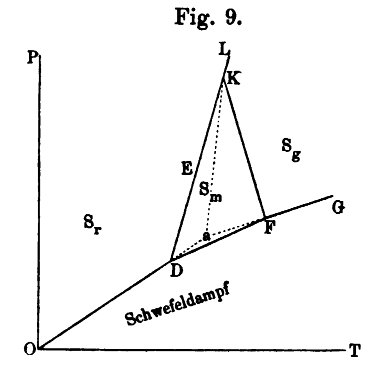
giebt auch hier die Antwort und wurde wiederum durch den Versuch bestätigt, welcher darin bestand, dafs die Verschiebung der obigen Temperatur unter Einflufs eines ausgeübten (Kohlensäure-) Druckes bestimmt wurde. Es zeigte sich, dafs dieselbe

stieg und zwar um 0,049° pro Atmosphäre[1]). Nun ist aber in der obigen Formel:

$$T = 273 + 95,6$$

V ist die Volumvergröfserung eines Kilogramms Schwefel, falls er vom rhombischen zum monosymetrischen wird, in Kubikmetern 0,000 014; q ist die Wärme, welche bei dieser Umwandlung absorbiert wird, 2,52, und so wäre für ein Kilogramm pro Quadratmeter die Temperatursteigung $\frac{368,6 \,.\, 0,000\,014}{424 \,.\, 2,52}$ und für eine Atmosphäre das 10 333 fache, also 0,05, wie gefunden. Hiermit ist für Schwefel der Lauf der ED-Kurve (Fig. 6, S. 15 u. Fig. 9) zum Teil wenigstens bestimmt und es fragt sich, wo nun der eigentümliche Tripelpunkt D, bei welchem neben rhombischem und monosymmetrischem noch ein dritter Zustand des Schwefels bestehen kann, auftritt? Es ist dies offenbar der Fall dort, wo der Druck ein so kleiner wird, dafs die Gelegenheit zur Bildung von Schwefeldampf gegeben ist. Diese Temperatur differiert praktisch nicht von der eben gefundenen 95,6°; streng genommen würde sie, da der Druck des Schwefeldampfes bei 95,6° fast Null ist, um die dem Atmosphärendruck entsprechende Temperaturdifferenz 0,05 tiefer liegen.

Fig. 9.



Verfolgen wir die Sache weiter, so tritt beim Schwefel eine neue Zustandsänderung bei 120° hinzu, indem er schmilzt, und so kann die Linie rechts von D durchgezogen werden, bis bei F (entsprechend 120°) ein neuer Tripelpunkt eintritt und DF durch die Tensionskurve FG des geschmolzenen Schwefels unterbrochen wird. Die Grenzlinie zwischen monosymmetrischem

[1]) Es sei bemerkt, dafs dieser Versuch sich, nach Art von de Visser (S. 16), besser ausführen liefse, indem einfach die Kapillare oben abgeschmolzen und so bei Umwandlung der Gleichgewichtsdruck von selber erreicht wird.

und geschmolzenem Schwefel läfst sich dann aus der obigen thermodynamischen Formel ermitteln; sie ist der Richtung nach *FK* und schneidet *DE* in einem Punkte, der der Temperatur von 131⁰ und dem Druck von 400 Atmosphären entspricht [1]); da schliefst sich also das Gebiet des monosymmetrischen Schwefels ab und eine neue, thermodynamisch berechenbare Linie *KL* trennt jetzt direkt rhombischen und geschmolzenen Schwefel. Mineralogisch ist dies insofern wichtig, als es eine Erklärung giebt vom Auftreten der wohlausgebildeten Schwefelkrystalle: während bei gewöhnlichem Druck aus geschmolzenem Schwefel die monosymmetrische Form entsteht, würde oberhalb 400 Atmosphären, auch ohne Unterkühlung, sich beim Erstarren rhombischer Schwefel bilden.

Dann sei noch schliefslich, beim Schwefel immer, die Eigentümlichkeit beregt, dafs er, je nachdem rhombisch oder monosymmetrisch, zwei Schmelzpunkte zeigt: 120⁰ ist der bekannte Schmelzpunkt der monosymmetrischen Form; gelingt es aber, die rhombische Form ohne Verwandlung so weit zu erhitzen, so zeigt sie nach Brodie [2]) den zweiten Schmelzpunkt 114,5⁰. Auch dies läfst sich aus obiger Zeichnung ersehen und dann berechnen, falls nur beachtet wird, dafs dieser Schmelzpunkt wiederum die Temperatur ist, wo der rhombische und geschmolzene Schwefel dieselbe Tension haben und also *OD* und *GF* sich schneiden, in *a*.

Setzen wir dann die frühere Gleichung an:

$$l.P = B - \frac{q}{2T}$$

und beziehen dieselbe auf rhombischen, geschmolzenen und monosymmetrischen Schwefel, indem q_r, q_g und q_m die resp. latenten Dampfwärmen vorstellen:

$$l.P_r = B_r - \frac{q_r}{2T} \quad l.P_g = B_g - \frac{q_g}{2T} \quad l.P_m = B_m - \frac{q_m}{2T}.$$

Stellen wir die Tensionen bei den Umwandlungen *D*, *a* und *F* durch resp. P_{rm}, P_{rg} und P_{mg} vor und die entsprechenden Temperaturen in gleicher Weise, so entsteht:

$$l \cdot \frac{P_{rg}}{P_{rm}} = \frac{q_r}{2}\left(\frac{1}{T_{rm}} - \frac{1}{T_{rg}}\right), \quad l \cdot \frac{P_{mg}}{P_{rg}} = \frac{q_g}{2}\left(\frac{1}{T_{rg}} - \frac{1}{T_{mg}}\right)$$

---

[1]) Bakhuis Roozeboom, Zeitschr. f. phys. Chem. 2, 475. — [2]) Proz. Roy. Soc. 7, 24.

$$l \cdot \frac{P_{mr}}{P_{mg}} = \frac{q_m}{2}\left(\frac{1}{T_{mg}} - \frac{1}{T_{mr}}\right),$$

also

$$q_r\left(\frac{1}{T_{rm}} - \frac{1}{T_{rg}}\right) + q_g\left(\frac{1}{T_{rg}} - \frac{1}{T_{mg}}\right) + q_m\left(\frac{1}{T_{mg}} - \frac{1}{T_{mr}}\right) = 0$$

oder

$$\frac{q_r - q_m}{T_{rm}} + \frac{q_g - q_r}{T_{rg}} + \frac{q_m - q_g}{T_{mg}} = 0.$$

Darin ist $q_r - q_m$ die Wärme, entwickelt falls rhombischer aus monosymmetrischem Schwefel entsteht, 2,52; $q_g - q_r$ diejenige, welche entsteht, falls rhombischer Schwefel schmilzt, — 11,97; $q_m - q_g$ entwickelt sich beim Erstarren zu monosymmetrischem Schwefel 9,45. Schliefslich ist $T_{rm} = 273 + 95{,}6$ und $T_{mg} = 273 + 120$, also $T_{rg} = 273 + 114{,}6^0$, vollkommen dem gefundenen Wert entsprechend.

Nun läfst sich aber noch die obige Fig. 9 vervollständigen, indem *a* ein Punkt der Linie ist, welche die gleichzeitigen Existenzbedingungen des monosymmetrischen und geschmolzenen Schwefels angiebt, zu welcher Linie anderseits auch *K* hingehört, wodurch *KL* als Fortsetzung von *aK* gegeben ist.

Differenz zwischen physikalischen und chemischen Gleichgewichtserscheinungen. Während, wie eben betont, die auf beiden Gebieten liegenden Erscheinungen in vieler Hinsicht nebeneinander gestellt werden können, unterscheidet sich der Fall, wo es sich um chemische Änderungen handelt, zunächst dadurch, dafs eine zahllose Reihe von Zustandsänderungen möglich ist, welche bei physikalischer Verwandlung auf die drei Aggregatzustände sich beschränken: Ammoniumnitrat z. B. zeigt schon unter seinem Schmelzpunkt (168°) vier verschiedene Krystallformen, die resp. durch die Temperaturen 36°, 87° und 127° abgegrenzt sind [1]). Anderseits aber tritt die von Naumann [2]) betonte Eigentümlichkeit auf, dafs die einfache physikalische Verwandlung in verhältnismäfsig kurzer Zeit zum Gleichgewichtszustande führt, während dies in anderen Fällen so überaus langsam stattfinden kann. Zum Teil mag dies wohl von der zur

[1]) Lehmann, Zeitschr. f. Kryst. 1, 106. — [2]) Berl. Ber. 4, 646, 780.

Orientierung notwendigen Zeit herrühren, wodurch gleichzeitig einleuchtet, daſs auf physikalischem Gebiet wohl eine Unterkühlung des flüssigen, nicht eine Übererhitzung des festen Körpers möglich ist. Bei Verwandlung anderer Art ist beides möglich, wie z. B. rhombischer Schwefel ebenso gut oberhalb 95,6° seine Form behält, als monosymmetrischer unterhalb. Ganz eigentümlich bestätigt sich diese Trägheit jedoch darin, daſs Zustände erhaltbar sind, die schlieſslich ganz und gar als instabil zu bezeichnen sind, weil sie in Berührung mit der anderen Form sich bei allen Temperaturen verwandeln. Lehmann unterscheidet deshalb als Enantiotropie die oben beregte reversibele Verwandelbarkeit, wie beim rhombischen und monosymmetrischen Schwefel; spricht jedoch von Monotropie bei Körpern, wie Quecksilberditolyl, die zwar eine zweite Form annehmen können, durch Schmelzen und Erstarrenlassen z. B., welche Form jedoch bei keiner Temperatur direkt aus der andern entsteht, sondern nur im entgegengesetzten Sinne sich verwandeln kann. Bemerkt sei, daſs diese beiden Kategorieen durch Druckänderung ineinander übergehen können und daſs z. B. aus Fig. 9 erhellt, daſs Schwefel zwar unter gewöhnlichen Umständen enantiotrop ist, daſs jedoch oberhalb 400 Atmosphären die Möglichkeit der Verwandlung von rhombischem in monosymmetrischen Schwefel aufhört, und da also letztere Form die Erscheinungen der Monotropie zeigen würde.

C. Die physikalischen Gleichgewichtserscheinungen bei einem Körperpaar.

In zweiter Linie sei jetzt der Fall betrachtet, wo zwei Körper zusammengebracht werden, zunächst wieder mit der Beschränkung, daſs nur physikalische Verwandlungen, also Änderungen des Aggregatzustandes und dann auch Mischung möglich sind. Die vollständige Aufgabe ist also, zu wissen, nicht nur was bei allen möglichen Drucken und Temperaturen daraus wird, sondern auch wie die Mengenverhältnisse sich dabei geltend machen. Sämtliche diesbezüglichen Möglichkeiten, wie Nichtmischbarkeit, teilweise und ganze Mischbarkeit lassen sich wahr-

scheinlich bei jedem Körperpaar durch Änderung von Temperatur- und Druckverhältnissen ineinander überführen, jedoch sind bei den bis jetzt untersuchten Umständen die Haupttypen nur an geeigneten Fällen ermittelt und diese werden demnach, das Einfachste immer in erster Linie, vorgeführt werden.

Ohne wesentliche Mischbarkeit. Schliefsen wir zunächst den die Verwickelung herbeiführenden Faktor, die Mischbarkeit, möglichst aus und wählen wir z. B. Schwefelkohlenstoff und Wasser, wo diese Mischbarkeit sich wesentlich auf den Dampfzustand beschränkt. Die Sache liegt dann einfach: die flüssigen und festen Körper verhalten sich, als wären sie allein da, und die Dampfmischung entspricht beiden Maximaltensionen P_1 und P_2; die Zusammensetzung ist also, falls die Molekulargewichte M_1 und M_2 sind, $P_1 M_1 : P_2 M_2$; der Siedepunkt entspricht der Temperatur, wofür $P_1 + P_2$ dem äufseren Druck gleich ist u. s. w. Einfacher noch besteht also der Dampf der beiden Körper aus der Summe beider Dämpfe.

Tritt die Mischbarkeit nicht nur beim Dampf auf, so läfst sich der Fall unterscheiden, wo nur eine der beiden Substanzen die andere aufnimmt, von demjenigen, wo beide sich gegenseitig bis zu einem bestimmten Grade lösen; ersteres tritt im Allgemeinen auf bei Anwesenheit eines festen und flüssigen Körpers nebeneinander; letzteres bei Flüssigkeitspaaren. Wir unterscheiden demnach einfache und gegenseitige Löslichkeit.

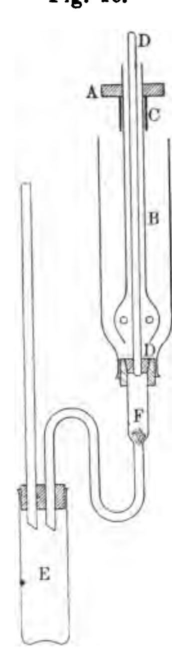
1. Die einfache Löslichkeit.

Es sei vorausgeschickt, dafs völlige Kenntnis des beim Lösen eintretenden Zustandes wesentlich zwei Aufgaben stellt: Kenntnis der Lösung und Kenntnis des darüber befindlichen Dampfes. Auf die Zusammensetzung der Lösung fällt bekanntlich fast immer allein Nachdruck. Völlige Kenntnis des beim Zusammenbringen zweier Körper eintretenden Zustandes verlangt aber nicht weniger Berücksichtigung des Dampfes, falls derselbe vorhanden, daher auch dessen Tension. Zwei Bestimmungen liegen demnach vor, die getrennt zu behandeln sind:

a. Die Löslichkeitsbestimmung; b. Die Tensionsbestimmung.

a. Die Löslichkeitsbestimmung. Die Bestimmungsweise zum Ausgang wählend, sei hier das Verfahren (eine der vielen Methoden) erwähnt, das zuletzt in meinem Laboratorium Anwendung fand; es wurde von Goldschmidt[1]) beschrieben und ist eine Abänderung des Meyer-v. Deventerschen[2]) unter Benutzung von Witts Rührer. Die Raabesche Turbine treibt also den bekannten Rührer AB, welcher durch ein Glasrohr C getragen wird; durch die Achse geht eine Stange D, welche, nach eingetretener Sättigung, das Abfliefsen der Lösung erlaubt, die durch einen Baumwollpfropf F ins Wägeglas E eintreten kann. Die Angabe des Analysenresultates ist vielfach abgeändert worden, am schärfsten ist dieselbe offenbar, falls sie dem Gewichte nach geschieht. Die Wahl ist dann frei, ob man (mit Gay-Lussac) auf 100 Tle. Lösungsmittel oder (mit Etard) auf 100 Lösung beziehen will; letzteres hat den Vorteil, dafs die die Bezeichnung zur Temperatur angebenden Kurven meistens etwas mehr geradlinig laufen und auch, dafs die sehr starken Löslichkeiten bequemer zum Ausdruck kommen, da sie offenbar das Maximum 100 nicht übersteigen, während sie im ersten Falle bis ins Unendliche gehen können.

Fig. 10.



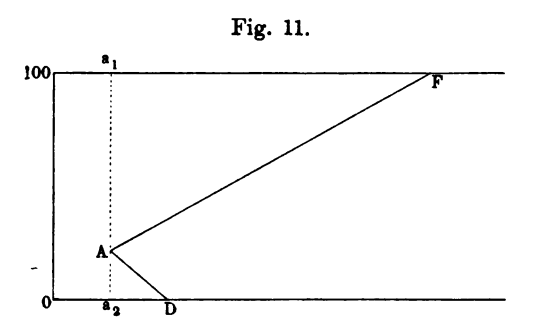
Verfolgen wir die so erhaltenen Resultate in einigen Fällen möglichst weit. So ist, zunächst bei ansteigender Temperatur, wohl das Silbernitrat ein einfaches Beispiel, das von Etard[3]) bis weit oberhalb 100° und dann natürlich im zugeschmolzenen Rohr untersucht wurde (derart, dafs gewogene Mengen Salz und Wasser unter Schütteln soweit erhitzt wurden, dafs völlige Lösung eintrat). Das Resultat war von 55° an:

$$\gamma = 81 + 0{,}1328\,t,$$

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 17, 153. — [2]) l. c. 5, 559. — [3]) Comptes rendus 108, 176.

woraus für $\gamma = 100$, $t = 198$, d. h. bei 198° ist die Löslichkeit des Silbernitrates eine unbegrenzte geworden. Diese Temperatur fällt mit dem Schmelzpunkte des Salzes zusammen und so schliefst hier die Löslichkeitskurve im Schmelzpunkt ab; bei einigen anderen Salzen wurde dasfelbe gefunden. Bemerkt sei jedoch, dafs diese Erscheinung nicht allgemein zu sein braucht und eine zweite Möglichkeit (wovon auch nachher Beispiele) vorliegt, wobei das geschmolzene Salz eine zweite Schicht unter der gesättigten Lösung bildet. Tragen wir obiges Resultat graphisch ein, derart, dafs die Temperatur nach rechts, γ nach oben angebracht wird, und nehmen wir Abstand vom Knick, den die Linie (γ, t) bei 58°, infolge einer Änderung der Krystallform beim Silbernitrat, zeigt, so fragt sich, wo die Linie nach links, bei niederen Temperaturen also, abschliefst.

Fig. 11.



Es handelt sich dann um die Erscheinungen, welche bei Abkühlung einer gesättigten Lösung auftreten: offenbar zunächst auskrystallisiren, dann aber sinkt schliefslich die Temperatur bis zu derjenigen von —6,5°, wo die gesättigte Lösung zu gefrieren, Eis auszuscheiden anfängt; sie ändert dann ihre Zusammensetzung nicht mehr, indem zugleich Eis und Salz sich ausscheiden, und sie erstarrt zu einem festen Gemenge beider, zu einem sog. Kryohydrat [1]), dessen Zusammensetzung derjenigen der Sättigung beim Gefrierpunkt entspricht; die bei diesem Festwerden konstant bleibende Temperatur wird die kryohydratische Temperatur genannt. Die gänzlich durchgezogene Linie läuft

---

[1]) Diese Kryohydrate sind früher (zumal von Guthrie) als chemische Verbindung aufgefafst; dafs es sich um Mischungen handelt, zeigt z. B. das Mikroskop bei gefärbten Salzen ($Cr_2O_4K_2$); auch kann sich die Zusammensetzung dieser sog. Hydrate ändern, falls das Gefrieren bei anderem Druck stattfindet (Roloff, Zeitschr. f. phys. Chem. 17, 325).

also vom kryohydratischen Punkt A bis zum Schmelzpunkte F (Fig. 11, a. v. S.). Nun läfst sich diese graphische Entwickelung noch weiter durchführen, indem man berücksichtigt, dafs man bei einer Lösung willkürlich die eine Substanz als Lösungsmittel, die andere als gelösten Körper betrachten kann; die Lösung ist wesentlich eine Mischung, woraus sich bei geeigneten Temperatur- und Mengenverhältnissen einer der beiden Bestandteile fest ausscheidet; es liegt dann sog. Sättigung an diesem Bestandteil vor: mit anderen Worten AF bezieht sich auf Sättigung an Silbernitrat. Bei A fängt jedoch eine zweite Linie an, die sich auf Sättigung am zweiten Körper im festen Zustande, an Eis also, bezieht. Diese Linie ist von A bis D (0^0, Schmelzpunkt des Eises) durch zu ziehen, entsprechend Zusammensetzung der stets mehr verdünnten Lösungen, welche bei bis zu 0^0 ansteigender Temperatur an Eis gesättigt sind. Nun kommt aber gleichzeitig das Liniensystem FAD in etwas anderem Lichte; es war bis jetzt der Gesammtausdruck aller möglichen an Salz oder Eis gesättigten Lösungen; es ist aber ebenso gut aufzufassen als die Gesamtheit aller möglichen Schmelzpunkte, welche, einerseits vom Eis ausgehend, durch Zusatz von Silbernitrat von D bis A führen; anderseits von Silbernitrat durch Wasserzusatz von F bis A [1]).

Das so benutzte Zeichenfeld ist nun durch eine geeignete Hülfslinie leicht in Stücke zu verteilen, deren jedes seine physikalische Bedeutung hat. Wird unter Umständen rechts von FAD gearbeitet, so entstehen, unabhängig von den Mengenverhältnissen, homogene Mischungen, welche vom geschmolzenen Silbernitrat bis zum geschmolzenen Eise führen und sämtliche sog. ungesättigte Lösungen umfassen; links von A, unterhalb der kryohydratischen Temperatur, und da ist die Hülfslinie $a_1 a_2$ zu ziehen, liegen die Umstände, unter denen beide Körper fest nebeneinander bestehen. Dann bleiben nur noch die Felder $a_1 AF$ und $a_2 AD$; sie entsprechen nicht stabilen, sog. übersättigten

[1]) Diese kryohydratische Temperatur A ist also offenbar die tiefste Temperatur, welche durch Zusammenbringen von Silbernitrat und Eis zu erhalten ist.

Zuständen, resp. an Silbernitrat ($a_1 AF$) und an Eis ($a_2 AD$); letzteren würde man also gewöhnlich als unterkühlt auffassen.

Schliefslich kommt es noch darauf an, zu bemerken, dafs bei den in Zeichnung gebrachten Bestimmungen eine stillschweigende Voraussetzung gemacht ist: die Löslichkeit und der Gefrierpunkt sind auch abhängig vom Druck, wiewohl in geringem Grade, wie aus den früheren thermodynamischen Betrachtungen und aus nachstehenden Beispielen hervorgeht: Chlorammonium, das sich unter Ausdehnung löst, vermindert seine Löslichkeit um 1 Proz. durch 160 Atmosphären; Kupfersulfat, das sich unter Kontraktion löst, vermehrt die seinige um 3,2 Proz. bei 60 Atmosphären.

Diese Änderung ist eine so geringe, dafs sie bei den gewöhnlichen Bestimmungen aufser Betracht kommt; jedoch schon bei denjenigen weit über 100° im geschlossenen Rohr ausgeführten Bestimmungen von Etard verhält sich die Sache etwas anders und so läfst sich die obige Bezeichnungsweise nur streng aufrechthalten, falls beigefügt wird, dafs der betreffende Druck der Maximaltension der untersuchten Lösung entspricht; bei dieser Überlegung geben die in der graphischen Zeichnung vorkommenden Punkte und Linien Folgendes an:

AF: Zusammensetzung der Mischung, bei gleichzeitiger Anwesenheit von Silbernitrat und Dampf;

AD: diejenige bei gleichzeitiger Anwesenheit von Eis und Dampf;

A: diejenige bei gleichzeitiger Anwesenheit von Silbernitrat, Eis und Dampf;

D: Temperatur, bei gleichzeitiger Anwesenheit von Eis, Wasser und Dampf;

F: Temperatur, bei gleichzeitiger Anwesenheit von festem, flüssigem Silbernitrat und dessen (wenn auch sehr verdünntem) Dampf.

Wenn in dieser Weise der speciell gewählte Fall behandelt ist, mag als selbstverständlich beigefügt werden, dafs jedes Körperpaar zu vollkommen entsprechenden Ergebnissen führt, falls nur eine sog. einfache Löslichkeit besteht und die festen Körper als solche nicht mischbar (isomorph) sind; man kann ein Salz und Wasser, man kann ein Salzpaar nehmen, ein Paar orga-

nische Verbindungen, ein Paar Metalle. Ein Beispiel sei hinzugefügt:

Naphtalin	Paratoluidin	Schmelzpunkt
100	0	79,3
80	20	68,2
50	50	50,3
34	66	38,1
31	69	29,1
29	71	34,6
25	75	35,3
20	80	36,6
0	100	38,9

Bemerkt sei, dafs derartige Gemische den angegebenen Erstarrungspunkt zeigen, wobei sich bis 69 Proc. Paratoluidin das Naphtalin zuerst ausscheidet, bei höherem Gehalt das Paratoluidin; diesem anfangenden Erstarren unter Ausscheidung eines der Bestandteile folgt dann bei 29,1° die gleichzeitige Ausscheidung von beiden bis zum gänzlichen Festwerden.

Die Konzentration bei der einfachen Löslichkeit, thermodynamisch betrachtet. Bei Berücksichtigung der Analogie zwischen Lösungen und Gasen ist der Akt des Lösens mit demjenigen der Verdampfung vergleichbar und die Sättigung mit dem Eintreten der Maximaltension. Wenden wir also zunächst die thermodynamische Grundgleichung:

$$A V d.P = q \frac{d.T}{T} \quad \ldots \ldots \quad (1)$$

an und führen wir den Begriff der Konzentration C hierin als die in der Volumeinheit (Kubikmeter) vorhandene Menge (in Kilogrammmolekülen) ein; mathematisch also:

$$C = \frac{1}{V} \quad \text{und} \quad \frac{A d.P}{C} = \frac{q d.T}{T} \quad \ldots \quad (2)$$

Bei Anwendung der Boyle-Gay-Lussac-Avogadroschen Gesetze:

$$A P V = 2 T$$

entsteht also:

$$A P = 2 C T \quad \text{und} \quad A d.P = 2 C d.T + 2 T d.C,$$

was bei Einführung in (2) folgende Beziehung ergiebt:

$$\frac{d.l.C}{d.T} = \frac{q - 2\,T}{2\,T^2},$$

darin hat nun aber $q - 2\,T$ eine einfache physikalische Bedeutung, indem q sich auf die Verdampfungswärme (des Kilogrammmoleküls) inhaltlich der dabei geleisteten äufseren Arbeit bezieht. Wenn diese Arbeit APV sich obiger Gleichung entsprechend geradezu auf $2\,T$ ergiebt, wird $q - 2\,T$ die Wärme, welche nur für die Änderung des Aggregatzustandes benutzt wird; sie sei als innere latente Wärme bezeichnet und durch Q vorgestellt, also

$$\frac{d.l.C}{d.T} = \frac{Q}{2\,T^2}.$$

Bei Anwendung auf verdünnte Lösungen bleibt alles dasselbe, nur dafs Q hier die direkt kalorimetrisch bestimmte Wärme bezeichnet, die beim einfachen Lösen absorbirt wird, da hierbei keine äufsere Arbeit geleistet wird. Folgende Beispiele[1]) mögen zur Prüfung dienen, wobei man sich auf Lösungen von Nichtelektrolyten zu beschränken hat, da sich Avogadros Satz nur auf diese übertragen läfst. Die Gleichung wird in der integrierten Form angewandt, unter Annahme also von Konstanz in Q, was annähernd zutrifft:

$$l.\frac{C_1}{C_2} = \frac{Q}{2}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right).$$

Da der Konzentrationsquotient auftritt, kann man die Einheit, worin die betreffende Gröfse ausgedrückt wird, willkürlich wählen.

Substanz	Konzentration	Temperatur	$Q/1000$ berechnet	$Q/1000$ gefunden
Bernsteinsäure	2,88	0	6,9	6,7
"	4,22	8,5		
Benzoesäure	0,1823	4,5	6,7	6,5
"	2,1931	75		
Salicylsäure	0,16	12,5	9	8,5
"	2,44	81		
Borsäure	1,947	0	5,2	5,6
"	2,92	12		
Phenol	7,12	1	1,2	2,1
"	10,2	45		
Merkurichlorid	6,57	10	2,7	3
"	11,84	50		

[1]) van 't Hoff, Kongl. Svenska. Akad. Handl. 1886, p. 38.

Um die Grundgleichung (1) allgemein anwendbar zu machen, wäre die Beziehung zwischen osmotischem Druck und Konzentration auch für nicht verdünnte Lösungen anzusetzen. Dieselbe ist bis jetzt unbekannt. Führt man dieselbe in allgemeiner Form $\left(\frac{d.P}{d.C}\right)_T$ ein, so ist dennoch ein Resultat zu erzielen, das Beachtung verdient. Wir können dann die in Gleichung (1) vorkommende Zunahme des osmotischen Drucks mit der Temperatur $\frac{d.P}{d.T}$ zerlegen in den Teil, welcher Folge ist von der Temperaturzunahme allein $\left(\frac{d.P}{d.T}\right)_C$, und denjenigen, welcher durch die begleitende Konzentrationsänderung veranlafst wird, also:

$$\frac{d.P}{d.T} = \left(\frac{d.P}{d.T}\right)_C + \left(\frac{d.P}{d.C}\right)_T \frac{d.C}{d.T}.$$

Die gesuchte Beziehung zwischen Konzentration und Temperatur stellt sich dann wie folgt heraus:

$$\frac{d.C}{d.T} = \frac{\frac{d.P}{d.T} - \left(\frac{d.P}{d.T}\right)_C}{\left(\frac{d.P}{d.C}\right)_T}$$

und, nach Anwendung von Gleichung (2):

$$\frac{d.l.C}{d.T} = \frac{q - q_C}{A\,T\left(\frac{d.P}{d.C}\right)_T} = \frac{Q}{A\,T\left(\frac{d.P}{d.C}\right)_T},$$

darin ist q die Wärme, welche aufgenommen wird, falls ein Molekülkilogramm sich bis zur Sättigung löst in reinem Lösungsmittel, q_C diejenige, welche beim Uebergang dieses reinen Lösungsmittels in gesättigte Lösung (durch Mischung mit einer unendlich grofsen Menge davon) absorbirt wird; $q - q_C$ oder Q ist demnach die Wärme, welche theoretisch aufgenommen werden mufste, falls die Substanz durch ihre gesättigte Lösung aufgenommen würde, ein Wert, der sich also nur als Grenzwert ermitteln läfst und demnach wohl als „ideale Lösungswärme“ benannt wird. Wichtig ist und das ist eben bei obiger

Gleichung bis dahin Hauptsache, dafs die Zunahme der Löslichkeit mit der Temperatur $\frac{d.l.C}{d.T}$ oder $\frac{d.C}{d.T}$, dem Zeichen nach durch Q bestimmt wird; da ja $\frac{d.P}{d.C}$, die Zunahme des osmotischen Drucks mit der Konzentration, positiv ist. Als Beispiel sei beigefügt, dafs, entsprechend stattfindender Wärmeabsorption beim Lösen der grofsen Mehrzahl fester Körper, auch deren Löslichkeit mit der Temperatur anwächst, sonst umgekehrt. Die seltenen Fälle, wo Umgekehrtes stattfindet, sind eben deshalb merkwürdig und seien durch einige Beispiele erläutert[1]):

1. Beim Kalk nimmt die Löslichkeit mit steigender Temperatur ab; ebenso beim Calciumpropionat, -butyrat, -valerat; ebenfalls beim Baryumvalerat und -kapronat, schliefslich beim Zinkbutyrat. In sämtlichen Fällen ist die Präcipitationswärme ebenfalls negativ, d. h. beim Lösen entwickelt sich Wärme.

2. Bei einigen Körpern, wie Gips und einzelnen der oben genannten organischen Salze, zeigt sich ein Maximum der Löslichkeit und also bei dieser Temperatur eine Zeichenumkehr in der Löslichkeitsänderung. Dieselbe geht mit einer Änderung im Zeichen der Präcipitationswärme Hand in Hand; ist letztere bei einer Temperatur Q_T und bei einer anderen Q_{T+t}, so läfst sich ein Kreisprozefs ohne Arbeitsleistung denken, wo bei T Salz ausprăcipitiert: Wärme Q_T; dann werden Salz und Lösung um t erhitzt: Wärme $- c't$; bei $T + t$ wird wieder das Präcipitierte in Lösung gebracht: Wärme $- \varphi_{T+t}$, um dann die Lösung um t abzukühlen: Wärme $c''t$, worin c' und c'' resp. die specifische Wärme von Salz + Lösung getrennt und von Salz + Lösung gelöst; also:

$$Q_T + t\,(c'' - c') = Q_{T+t}.$$

Ist der Wert $c'' - c'$ im allgemeinen klein, so kann dennoch, falls auch Q nicht grofs ist, durch denselben bei einer bestimmten Temperatur Q Null werden und danach sein Zeichen ändern.

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 4, 63 bis 65.

Beim Gips ist solches nach Berthelots Bestimmungen eben unweit 35° der Fall, wo Q von positiv negativ wird; damit stimmt also das bei dieser Temperatur gefundene Löslichkeitsmaximum.

Auch das Umgekehrte, ein Löslichkeitsminimum, tritt dann und wann, z. B. beim Zinkbutyrat, auf, und ist dann wohl von der entsprechenden thermischen Merkwürdigkeit begleitet[1]).

3. Dann treten aber noch plötzliche Änderungen der Löslichkeitszunahme auf, die von einer bei bestimmter Temperatur eintretenden Änderung im Lösungskörper herrühren; dieser kann seine Krystallform ändern, er kann schmelzen, er kann Krystallwasser verlieren. Da diese Verwandlungen sämtlich von Wärmeabsorption begleitet sind, ändern sie alle die Präcipitationswärme im gleichen Sinne, machen dieselbe kleiner, und thun solches somit auch mit dem Werte $\frac{d.C}{d.T}$, welcher also an dieser Stelle einen Knick nach abwärts zeigen wird. Geht dies so weit, dafs eine positive Präcipitationswärme negativ wird, so ändert sich die Löslichkeitszunahme in -abnahme, wie das altbekannte Beispiel Natriumsulfat bei 32,6°. Seitdem ist speciell durch Etards bis zu hohen Temperaturen gehende Versuche erwiesen, dafs fast sämtliche Sulfate (z. B. Kupfersulfat) bei gegebener Temperatur, bis zu welcher die Löslichkeit ansteigt, unter Krystallwasserverlust eine weitere Löslichkeitsabnahme zu zeigen anfangen, welche eine schliefslich eintretende fast gänzliche Unlöslichkeit zur Folge hat. Gerade das Umgekehrte also wie beim Silbernitrat, wo die Löslichkeit schliefslich eine unendlich grofse wird.

b. Die Tension bei der einfachen Löslichkeit.

α) Die Maximaltension; thermodynamische Anwendung. Die Mitbetrachtung des beim Gleichgewicht, also auch beim Lösungsakt vorhandenen Dampfes, welche zur völligen Einsicht in die Gleichgewichtserscheinung selbstverständlich notwendig ist, tritt allmählich mehr in den Vordergrund, weil sie der

---

[1]) Vergl. Zeitschr. f. phys. Chem. 4, 63.

Thermodynamik zugänglich ist. Gestalten sich auch die diesbezüglichen Gleichungen für Übergang in Lösung und für Dampfbildung entsprechend, falls nur im einen Fall der osmotische, im anderen der Gasdruck berücksichtigt wird, so gewährt doch die leichte experimentelle Zugänglichkeit dem Gasdruck einen Vorteil und sind auch dem entsprechend die hier zu erhaltenden Gleichungen geprüft.

Für die Maximaltension der gesättigten Lösung läfst sich sofort die Gleichung

$$\frac{d.l.p}{d.T} = \frac{q}{2T^2}$$

anwenden, da der Dampf für die bis jetzt untersuchten wässerigen Lösungen genügend verdünnt ist zur Anwendung der bekannten Gasgesetze. Die Bedeutung von q erfordert eine genaue Umschreibung, da es sich hier um die Kondensationswärme vom Molekülkilogramm, also von 18 kg Wasser handelt, jedoch unter Mitberücksichtigung, dafs sich diese 18 kg zu gesättigter Lösung umbilden. Diese Wärmeentwickelung läfst sich also in zwei Teile zerlegen, und zwar die Wärme q_l, welche mitgeteilt wird, falls die geeignete Menge gesättigter Lösung in 18 kg Wasser und gelöstes Salz zerfällt, und dann die latente Verdampfungswärme L des reinen Wassers. Nun ist erstere Grösse auch die Wärme, welche bei Sättigung frei wird, also im allgemeinen negativ, so dafs klarheitshalber die Summe durch $L - q_l$ vorgestellt sei. Der im allgemeinen gegenüber q_l grofse L-Wert macht diese Summe durchwegs positiv, so dafs, wie ohnehin zu vermuten, die Maximaltension der gesättigten Lösung mit der Temperatur steigt. Dennoch stellt sich eine mögliche Eigentümlichkeit ein. Falls die Löslichkeit eine sehr grofse wird, kann auch q_l dermafsen steigen, dafs sie L gleich kommt und übersteigt, d. h. die Tensionskurve steigt anfangs mit der Temperatur, zunächst rasch, allmählich weniger, um schliefslich zu sinken. Beim früher besprochenen Silbernitrat leuchtet dies sofort ein, da die Zusammensetzung der Lösungen schliefslich, bei 198°, derjenigen des reinen Salzes entspricht und also die wohl bis über 100° stark ansteigende Tension bei 198° auf unweit

Null herabkommt. Direkte Beobachtung liegt bei der Lösung des Chlorcalciumhydrats ($CaCl_2 . 6H_2O$) vor, wo folgende Tensionsangaben erhalten wurden [1]):

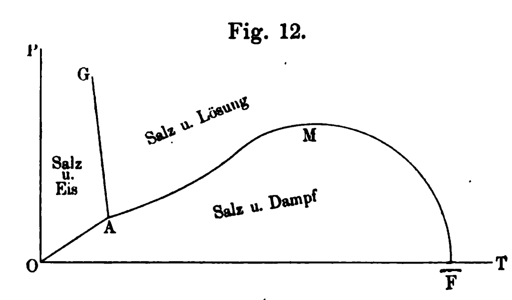
20°	25°	28,5°	29,5°	30,2°
5,62	6,7	7,02	6,91	6,7

also ein Maximum bei 28,5°. Dasſelbe entspricht nach den Versuchen auch einer gesamten latenten Wärme von ± 0, welche in der Nähe dieser Temperatur eine Umkehr im Zeichen aufweist; auch ist der berechnete und der thatsächlich gefundene Wert von $\frac{d.l.p}{d.T}$ im wesentlichen übereinstimmend:

t	p (mm Bromnaphtalin)	q	$\frac{d.l.p}{d.T}$ (berechnet)	$\frac{d.l.p}{d.T}$ (gefunden)
0°	18	40 807	0,0626	0,105
10	32	30 490	0,0545	0,047
20	52	17 145	0,0438	0,043
25	62	8 220	0,0305	0,026
27	64	2 480	0,0122	0,012
28	64,5	1 575	0,0094	+
28,5	65	210	0,0014	0
29	64,5	—1 400	—0,012	—
29,5	64	—3 700	—0,045	—
30	61	—8 900	∞	∞

Wie schon für Silbernitrat einleuchtete, sinkt die zunächst allmählich ansteigende Maximaltension schlieſslich auf Null herab (oder, streng genommen, auf die Tension des Salzes bei seinem Schmelpunkte). Die Tensionskurve muſs also, nachdem sie anfangs ansteigt wie AM, Fig. 12, durch ein Maximum M hindurch auf OT in F herunterkommen. Zur gröſseren Klarheit sei noch die Frage nach dem $\frac{d.P}{d.T}$-Wert eben bei diesem Endpunkte F erledigt.

Fig. 12.

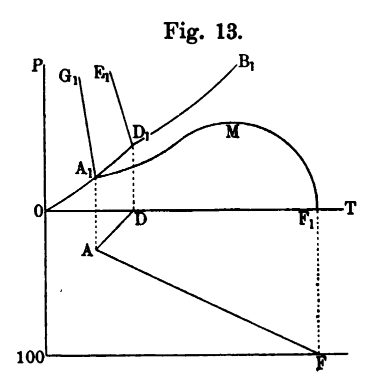


[1]) Bakhuis Roozeboom, Rec. des trav. chim. 8, 78.

Zu berücksichtigen ist dann, dafs der Wert von q, der schon durch die Lösungswärme negativ geworden ist, schliefslich, da die Löslichkeit beim Schmelzpunkte eine unendlich grofse wird, unendlich grofs negativ werden muss, was also $\frac{d.l.p}{d.T}$ und $\frac{d.p}{d.T}$ $= -\infty$ macht, d. h., die Tensionskurve sinkt schliefslich in F' vertikal ab, wie in der Fig. 12 angegeben.

Vervollständigen wir diese graphische Darstellung, indem bis zur kryohydratischen Temperatur A zurückgegangen wird, und stellen wir durch AG die Änderung dieser Temperatur mit steigendem Druck dar, so wird die Zeichenebene in Felder verteilt, deren jedem wieder seine Bedeutung zukommt:

Fig. 13.



$OAMF$ weist die Existenzbedingungen an für Salz und Dampf; OAG für Salz und Eis; GAM für Salz und Lösung.

Den Linien entsprechen folgende Zustände: AMF Salz, Dampf und Lösung; AG Salz, Eis und Lösung; OA Salz, Eis und Dampf.

In A sind nebeneinander Salz, Eis, Lösung und Dampf möglich und dieser Punkt ist demnach als Quadrupelpunkt zu bezeichnen; er fällt praktisch mit dem kryohydratischen Punkte zusammen, nur mit der Beifügung, dafs er die kryohydratische Temperatur nicht bei Atmosphärendruck, sondern bei Maximaltension der gesättigten Lösung ist.

Nun ist obige Zeichnung insoweit unvollständig, als sie nur die gesättigten Lösungen aufführt; um auch die ungesättigten und diese bis zur äufsersten Grenze, bis zum Wasser, mit hineinzutragen, ist eine geeignete Kombination der obigen Fig. 12 mit 11, S. 25, und 4, S. 9, nötig in Form einer Projektion, Fig. 13. Wählen wir dabei DAF, die Zusammensetzung angebende Fig. 11, als horizontale Ebene, so kann auf die Vertikalebene $E_1D_1B_1$, das

Tensionsbild Fig. 4, aufgetragen werden. D liegt dann auf der Achse OT; A ist durch die Projektionen A_1 und A gegeben. Das Tensionsbild $E_1 D_1 B_1$ bezieht sich, wie früher in Fig. 4, links von $E_1 D_1$ auf Eis, rechts auf Wasser. D_1 entspricht dann der Tension von reinem Wasser beim Gefrierpunkte und liegt also oberhalb $A_1 M$, die sich auf die gesättigte Lösung bezieht; auch liegt D_1 in der Fortsetzung der Kurve OA_1, die ja, wie $A_1 D_1$, die Tension des Eises angiebt; dann geht von D_1 nach rechts die Tensionskurve für Wasser aus. Weiter läfst sich von D_1 nach oben die Grenze zwischen Wasser und Eis $D_1 E_1$ durchziehen und von A_1 die Linie $A_1 G_1$ der kryohydratischen Drucke, welche in der horizontalen Projektion mit einer für die entsprechende Zusammensetzung der kryohydratischen Lösungen für verschiedene Drucke zusammengehen würde. Die neu hinzugekommenen Felder, die nur durch Projektionen angegeben sind, beziehen sich jetzt auf die früher nicht aufgenommenen Zustände:

FMADB ungesättigte Lösung und Dampf, begrenzt durch *AMF* für die gesättigte Lösung, durch *DB* für das Wasser und durch *AD* für die Gefrierpunkte.

GADE ungesättigte Lösung und Eis, begrenzt durch *GA* für die kryohydratischen Zustände, durch *ED* für das Wasser und durch *AD* für die Schmelzpunkte.

β) Die Tension der ungesättigten Lösung. Die bisher entwickelten Anschauungen und Ergebnisse bezogen sich wesentlich auf den Zustand der sog. Sättigung, insoweit wenigstens, als dieselben thermodynamisch verfolgt wurden; nur in der schliefslich eingeführten umfassenden graphischen Darstellung fanden auch die ungesättigten Zustände wenigstens einen angedeuteten Platz. Scharf liefse sich dieselbe durch eine Reihe von Bestimmungen mit stufenweise steigenden Konzentrationen ermitteln. Jede so erhaltene Tensionskurve würde wieder einer Gleichung:

$$\frac{d.l.p_1}{d\ T} = \frac{q}{2\,T^2}$$

entsprechen, wo nur der Wert q für jeden Fall an sich zu betrachten ist und der Wärme entspricht, welche sich entwickelt, falls 18 kg Wasserdampf, nach Kondensation unter Wärmeentwickelung L, sich zur betreffenden Lösung umwandeln (etwa durch Mischung mit einer unendlich grofsen Menge derselben) unter Wärmeentwickelung l; also:

$$\frac{d.l.p_1}{d.T} = \frac{L+l}{2T^2}.$$

Wird diese Verdünnungswärme l vernachlässigt, wie bei sehr verdünnten Lösungen der Fall, so wird, unter Hinzuziehung der Gleichung für reines Lösungsmittel:

$$\frac{d.l.p}{d.T} = \frac{L}{2T^2},$$

die Beziehung erhalten:

$$\frac{d.l.p - d.l.p_1}{d.T} = \frac{d.l.\frac{p}{p_1}}{d.T} = 0 \quad \text{oder} \quad \frac{p}{p_1} = \text{konstant};$$

der Inhalt des Baboschen Gesetzes also, wonach der Quotient der Tension von Lösung und Lösungsmittel sich mit der Temperatur nicht ändert, was bekanntlich nur als Grenzgesetz bei steigender Verdünnung zutrifft.

Der Wert dieses konstanten Quotienten läfst sich schliefslich durch einen einfachen Kreisprozefs ermitteln, indem einer Lösung, die 1 Kilogrammmolekül Gelöstes auf a Kilogrammmolekül Lösungsmittel enthält, osmotisch a kg Lösungsmittel entzogen werden unter Aufwand einer Arbeit $2T$. Durch Verdampfen bei p, Ausdehnen, bis der Druck auf p_1 gekommen ist, Kondensieren bei p_1 in Berührung mit Lösung wird der Kreis geschlossen, wobei die Verdampfungs- und Kondensationsarbeit sich ausgleichen und nunmehr die Ausdehnungsarbeit als

$$2aTl\frac{p}{p_1}$$

gewonnen wird. Da der Kreisprozefs ohne Temperaturänderung durchgeführt wurde, mufs auch die totale Arbeitsleistung Null sein und so entsteht die Gleichung:

$$2\,T = 2\,a\,T l \frac{p}{p_1}$$

oder

$$l . \frac{p}{p_1} = \frac{1}{a}.$$

Da im Grenzfall dieser Wert $l.p - l.p_1$ zu $\frac{p - p_1}{p}$ wird, ist auch:

$$\frac{p - p_1}{p} = \frac{1}{a},$$

was dem bekannten Raoultschen Satze entspricht, dafs die relative Tensionsabnahme dem Verhältnisse zwischen Molekülzahl von Gelöstem und Lösungsmittel entspricht.

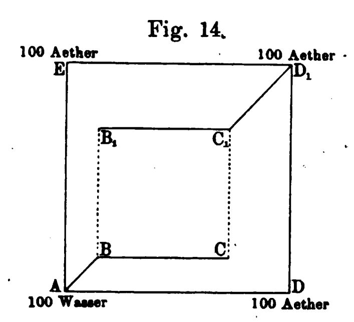
2. Die gegenseitige Löslichkeit.

Der gewählten Reihenfolge entsprechend, worin zuerst ein Körperpaar ohne wesentliche Mischung kurz behandelt wurde, hierauf die sog. einfache Löslichkeit, wo von den zwei Körpern nur der eine (die Flüssigkeit, das Lösungsmittel) den andern (die lösliche, feste Substanz) aufnimmt, reiht sich jetzt ein dritter Fall an, wo beide Körper einander aufzunehmen im Stande sind. Bekanntlich tritt dieser dritte Fall bei vielen Flüssigkeitspaaren auf, wie z. B. Aether und Wasser, und so wird dessen Behandlung sich auch bei den dort beobachteten Fällen anschliefsen. Zunächst sei dabei die Zusammensetzung der beiden Flüssigkeitsschichten, dann die des Dampfes berücksichtigt.

a. Die Zusammensetzung der beiden Flüssigkeitsschichten. Grundsatz ist hier, dafs die Zusammensetzung der beiden Flüssigkeitsschichten unabhängig von der Menge der Bestandteile ist, falls dieselbe nur derartig ist, dafs keine der beiden Schichten zum Verschwinden kommt und falls auch Gelegenheit zur Dampfbildung besteht. Betrachten wir z. B. bei beliebiger Temperatur, was beim Zusammenbringen von Wasser und Äther geschieht, indem alle möglichen Mengenverhältnisse berücksichtigt werden.

Zunächst Wasser allein, dann der erste allmählich steigende Zusatz von Äther, wobei eine allmählich konzentriertere Lösung von Äther in Wasser entsteht. Schliefslich tritt dann Sättigung auf, die zweite Schicht bildet sich und besteht aus Äther, worin das Maximum von Wasser gelöst ist. Bei vermehrtem Ätherzusatz wird nun die Menge der wässerigen Schicht allmählich kleiner, die der anderen Schicht steigt, aber, und das ist die in Rede stehende Hauptsache, die Zusammensetzung der beiden Schichten ändert sich als eine beiderseits der Sättigung entsprechende nicht, bis so viel Äther zugesetzt ist, dafs die wässerige Schicht verschwindet; dann entsteht eine allmählich verdünntere Lösung von Wasser in Äther.

Fig. 14.



Graphisch läfst sich das durch die nebenstehende Fig. 14 vorstellen. Sämtliche Möglichkeiten, von 100 Wasser bis 100 Äther sind auf AD und AE aufzutragen: auf AD die genommenen Mengen, auf AE die entstehenden Mischungen; AB entspricht dann der Zusammensetzung ungesättigter Lösungen von Äther in Wasser und teilt den Winkel EAD mitten durch, falls $AD = AE$ genommen ist. Bei B tritt dann die zweite Schicht auf, deren Zusammensetzung durch B_1 ausgedrückt wird; diese Zusammensetzung bleibt ungeändert, entsprechend dem horizontalen Lauf von BC und $B_1 C_1$, bis schliefslich in $C_1 D_1$ die Lösung von Wasser in Äther in reinen Äther übergeht. Ein leicht zu übersehender Faktor ist hierbei stillschweigend vorausgesetzt, und zwar, dafs die Gelegenheit zur Dampfbildung gegeben ist. Ist dieser Dampf nicht vorhanden, dann ist auch die Zusammensetzung der Schichten eine wechselnde, je nach dem Druck, der auf der Flüssigkeit lastet; dieser Druck eben ist, falls Dampfbildung möglich ist und es sich nur um Wasser und Äther, also auch um Abschlufs von Luft handelt, immer konstant, entsprechend der Maximaltension einer gesättigten Lösung von Äther in Wasser oder Wasser in Äther.

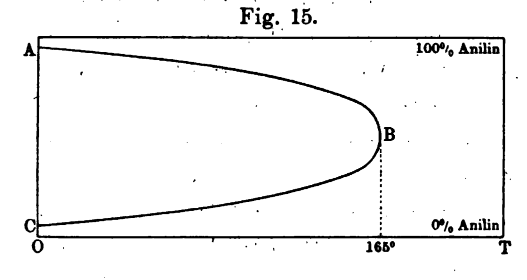
Die Untersuchung des Gesamtverhaltens bei irgend einem Flüssigkeitspaar kommt also wesentlich auf die Bestimmung bei verschiedenen Temperaturen der durch BC und $B_1 C_1$ angestellten Verhältnisse an:

So sei z. B. aus den Bestimmungen Alexejeffs[1] eine Reihe vorgeführt. Die Versuche wurden derart angestellt, dafs gewogene Mengen, etwa von Anilin und Wasser, in Röhrchen erhitzt wurden, bis vollständige Mischung eintrat, bis also der Punkt B erreicht wurde. Folgende Resultate wurden erhalten:

Temperatur	16°	55°	77°	142°	156°	164°	157°	68°	39°	25°	8°
Proz. Anilin	3,1	3,6	5,8	14	21	37	74	94	94,6	95	95,4

Diese Versuche sind in Fig. 15 graphisch dargestellt: die Zusammensetzung der beiden Schichten ist also durch ABC angedeutet, die Temperatur auf OT abgemessen; der Punkt B, der bei 165° erreicht ist, entspricht dann der vollständigen Mischbarkeit. Dieselbe schliefst die Reihe der sämtlichen bis dahin behandelten Möglichkeiten ab:

Fig. 15.



a) Nichtmischbarkeit (ziemlich allgemein bei festen Körpern);

b) die einfache Löslichkeit, wo nur der eine Körper den andern aufnimmt (ziemlich allgemein beim Vorhandensein eines festen und flüssigen Körpers nebeneinander);

c) die gegenseitige Löslichlichkeit (zwei Flüssigkeiten);

d) die vollständige Mischbarkeit (immer bei Gasen).

Es sei hinzugefügt, dafs diese Temperatur der eintretenden vollkommenen Mischbarkeit für Flüssigkeitsmischungen mit der kritischen Temperatur für einzelne Flüssigkeiten vergleichbar

---

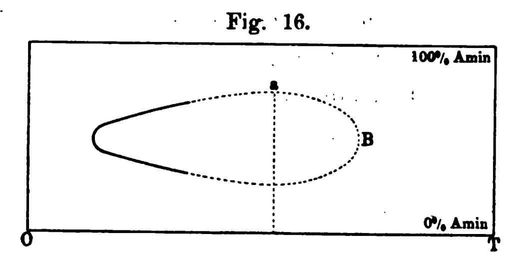
[1]) Ann. de chim. et de phys. 1886, 28, 305.

ist [1]). Wahrscheinlich wird dieselbe, sowie die begleitenden Verhältnisse von Druck und Zusammensetzung, bei Gesetzmäſsigkeiten über Beziehung zwischen Eigenschaften von Flüssigkeitsmischungen und Temperatur eine ebenso groſse Rolle spielen, wie die kritische Temperatur bei den Eigenschaften von Flüssigkeiten und Gasen.

Der obige Fall entspricht dem Verhalten der meisten Flüssigkeitspaare, also derjenigen mit einer nach oben gelegenen Mischungstemperatur, und daher gewährt die Behandlung eines entgegengesetzten Falles eigentümliches Interesse:

Dimethylamin und Wasser entmischen sich bei steigender Temperatur und haben bei sinkender Temperatur vollständige Mischbarkeit. Thermodynamisch betrachtet, sieht man, in Verbindung mit dem bei der einfachen Mischbarkeit Erwähnten, sofort ein, daſs hier der Akt des Lösens mit Wärmeentwickelung verknüpft sein muſs, und daran schlieſst sich sofort die Erwägung, daſs in diesen Fällen eine chemische Bindung, etwa Hydratbildung, eine Rolle spielen könne, wiewohl dieselbe damit durchaus nicht bewiesen ist; unwahrscheinlich ist aber die Existenz eines Dimethylaminhydrates nicht. Wäre dieselbe der Grund, so läſst sich erwarten, daſs bei steigender Temperatur, welche dieser eventuellen, unter Wärmeentwickelung vor sich gehenden Hydratbildung entgegentritt, eine Löslichkeitszunahme sich wiederum einstellt und zu einer zweiten Mischbarkeitsgrenze *B* führt. Das ganze Bild entspräche dann etwa der Fig. 16.

Fig. 16.



Das in derartigen Fällen zu erwartende Löslichkeitsminimum (*a*) ist z. B. schon bei einigen Mischungen, Wasser und Butylalkohol gefunden.

---

[1]) Orme Masson, Zeitschr. f. phys. Chem. 7, 500; Natanson, l. c. 9, 27.

b. Die Zusammensetzung des Dampfes und dessen Tension. Handelt es sich um zwei Flüssigkeitsschichten und überliegenden Dampf, so ist etwas hervorzuheben, das von vornherein ersichtlich und auch zum Teil experimentell bestätigt ist. Der betreffende Dampf ist im Gleichgewicht mit den beiden Flüssigkeitsschichten, mit andern Worten, nimmt man einerseits mit Äther gesättigtes Wasser, anderseits mit Wasser gesättigten Äther, so werden beide Flüssigkeiten einen identischen Dampf abgeben, falls nur dafür Sorge getragen wird, dafs durch diese Dampfabgabe in der Flüssigkeitszusammensetzung keine Änderung hervorgerufen wird. Diese Identität bezieht sich natürlich auf Totalspannung wie auf die partielle Spannung beider Bestandteile. Nur ersteres ist bis dahin nachgewiesen. Im Falle von Äther und Wasser fand Konowalow[1]) bei 19,8°:

Ätherische Schicht:	Maximaltension	432,2 mm
Wässerige „	„	430,1 „

3. Die völlige Mischbarkeit.

Die völlige Mischbarkeit, welche, wie schon bemerkt, die Endstufe der Mischungserscheinung bildet, verdient eine etwas eingehendere Behandlung mit Rücksicht auf die fraktionierte Destillation, welche von den hier obwaltenden Gesetzmäfsigkeiten bedingt wird. Drei wesentliche Punkte sind dabei zu berücksichtigen:

1. die Zusammensetzung des Dampfes, welcher beim Sieden aus der flüssigen Mischung entweicht;

2. die Zusammensetzung des Dampfes, welcher beim Siedepunkte mit der Mischung im Gleichgewicht ist;

3. die Zusammensetzung des Dampfes, welcher der Mischung von niedrigstem Siedepunkte entspricht.

Über die Zusammensetzung des Dampfes, welcher beim Sieden entweicht, läfst sich nur soviel sagen, dafs dieselbe nicht unbedingt zusammenfällt mit derjenigen des Dampfes, welcher

---

[1]) Wied. Ann. **14**, 34, 219.

mit der Flüssigkeitsmischung im Gleichgewicht ist. Letzterer wird sich offenbar erst bei genügend langsamer Destillation bilden und entspricht der Zusammensetzung $P_1 M_1 : P_2 M_2$, wo P_1 und P_2 die Partialtension der Bestandteile, M_1 und M_2 deren Molekulargewicht vorstellt; schliefslich ist $P_1 + P_2 = D$, wobei D dem Aufsendruck entspricht, bei dem das Sieden stattfindet.

Die Zusammensetzung des Dampfes, welcher der Mischung von niedrigstem Siedepunkte entspricht, ist für die fraktionierte Destillation in erster Linie wesentlich, da, wie auch die gewählte Konstruktion der betreffenden Apparate sein mag, die Vorrichtung immer darauf hinzielt, die Flüssigkeit oder Mischung vom niedrigsten Siedepunkte zu erhalten.

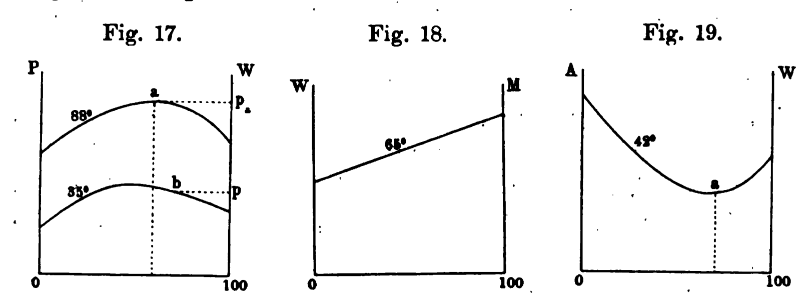


Fig. 17. Fig. 18. Fig. 19.

An der Hand von Konowalows Bestimmungen läfst sich dies mehr in Einzelheiten durchführen. Bei systematischer Bestimmung der Tensionen an verschiedenen Mischungen stellten sich drei Haupttypen heraus, die auch bei der Destillation sich als Hauptfälle zeigen:

1. Im ersten Falle, wovon Propylalkohol (P) und Wasser (W) als Beispiel genommen sei, zeigt sich bei einer bestimmten Zusammensetzung, entsprechend a bei 88° in Fig. 17, ein Tensionsmaximum.

2. Im zweiten Falle, z. B. Methylalkohol (M) und Wasser (W), zeigt sich dies Maximum nicht, entsprechend Fig. 18.

3. Im dritten Falle, wovon Ameisensäure (A) und Wasser (W) als Beispiel gewählt sei, zeigt sich ein Tensionsminimum, entsprechend a, Fig. 19.

Anschliefsend läfst sich nun leicht die Frage beantworten: Wann siedet eine bestimmte Mischung der hier untersuchten Flüssigkeit? Es ist bei der Temperatur, wo die in der Figur vorgestellte Tension dem bestehenden Aufsendruck gleich kommt; so wird z. B. beim Aufsendruck p, Fig. 17, das dem Mischungsverhältnis (b) entsprechende Gemenge bei 35° sieden. Welche Zusammensetzung der entwickelte Dampf, also das Destillat, dann hat, ergiebt sich aus Konowalows Daten nicht.

Bei der fraktionierten Destillation kommt es, wie schon bemerkt, auf die Flüssigkeit oder Mischung mit niedrigstem Siedepunkte, also gröfster Tension an; bei einem Druck p_a (Fig. 17) wird also aus jeder Mischung von Propylalkohol und Wasser bei ideal geleiteter Fraktionierung eine der Zusammensetzung a entsprechende Mischung erhalten werden; das Resultat wird die Zerlegung der zu fraktionierenden Mischung in ein Destillat von der Zusammensetzung a und in ein Residuum sein, das, höher siedend, entweder Propylalkohol oder Wasser ist, je nachdem die ursprüngliche Flüssigkeit vom einen oder vom anderen mehr enthält, als der Zusammensetzung a entspricht. Eine vollständige Trennung ist also hier ausgeschlossen. Inwieweit die Destillation unter Druckverminderung hierin eine günstige Abänderung zu bringen vermag, wird dadurch entschieden, ob das auf niedere Temperaturen bezügliche Tensionsmaximum einer Zusammensetzung entspricht, die sich mehr von derjenigen der zu fraktionierenden Mischung entfernt. Etwas liefse sich diesbezüglich schon aus der Änderung der Tensionen beider Flüssigkeiten mit der Temperatur, resp. aus deren latenter Dampfwärme voraussagen. Es sei hinzugefügt, dafs die vor kurzem vorgeschlagene fraktionierte Destillation mit Dampf[1]) einem Arbeiten bei niederem Druck entspricht.

Der zweite Fall, wovon oben die Mischung von Methylalkohol und Wasser als Typus gewählt wurde, ist in Bezug auf dasjenige, was beim Fraktionieren vor sich gehen kann, der einfachste.

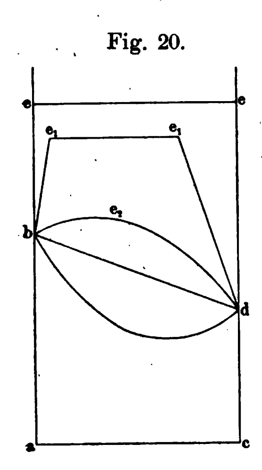
---

[1]) Journ. f. pr. Chem. **39**, 39.

Eine der beiden Flüssigkeiten, hier Methylalkohol, geht zunächst über, die andere bleibt zurück oder destilliert zuletzt.

Im dritten Falle ist zu unterscheiden, je nachdem die Flüssigkeit eine Zusammensetzung hat, die links oder rechts von der Mischung mit dem Tensionsminimum liegt; im einen Falle destilliert zunächst die Linksflüssigkeit, hier Ameisensäure, im anderen Wasser; in beiden bleibt eine dem Tensionsminimum entsprechende Mischung zurück. Mit dem ersten Falle stimmt dies also in der Hinsicht überein, dafs auch dort eine vollkommene Trennung unerreichbar war; jedoch hat hier die nicht fraktionierbare Mischung den höchsten, dort den niedrigsten Siedepunkt.

Fig. 20.



Abgesehen von der fraktionierten Destillation läfst sich die obige Zusammenstellung der drei Hauptfälle noch von anderer Seite betrachten, falls die teilweise und nicht mischbaren Flüssigkeitspaare hinzugezogen werden. Sämtliche fünf reihen sich aneinander an. Bei nicht mischbaren Flüssigkeiten läfst sich von vornherein das Tensionsbild graphisch geben, indem einerseits in a, Fig. 20, die Tension ab des einen Bestandteiles, in c diejenige cd des andern aufgetragen wird; sämtlichen Mischungen entspricht dann die Tension $ae = ab + cd$. Tritt eine teilweise Mischbarkeit auf, so ändert sich die Linie $beed$, indem statt der vertikal ansteigenden Tensionsverhältnisse be und de das durch be' und de' dargestellte allmähliche Anwachsen sich einstellt, welches dann durch die auf zwei Schichten bezügliche Horizontale $e'e'$ verbunden wird. Da die Tension jedes der Bestandteile bei dieser teilweisen Mischbarkeit kleiner sein mufs, als die des betreffenden Körpers an und für sich, so liegt auch die Linie $e'e'$ unterhalb ee.

Durch die Existenz einer Maximaltension (bei Schichtenbildung) schliefst sich nun diesem Fall der dritte an, wo völlige Mischbarkeit vorliegt, wo jedoch, wie bei Propylalkohol und Wasser, ein Tensionsmaximum bei bestimmten Mischungs-

verhältnissen vorliegt, wie dies durch be_2d vorgestellt wird. Aus dieser Überlegung folgt nun aber unmittelbar, wo die Flüssigkeitspaare anzutreffen sind, welche sich durch eine konstant siedende Mischung mit niedrigem Siedepunkte unterscheiden: Nimmt man z. B. einerseits Wasser und dazu die Glieder irgend einer homologen organischen Reihe von Alkoholen, Säuren etc., so sind (da die höchsten Glieder sich mit Wasser nicht mischen, wohl aber öfters die Anfangsglieder) die oben erwähnten Paare mit niedrig siedender Fraktion bei Wasser und dem eben noch damit mischbaren Grenzglied, wie Allylalkohol, Propylalkohol etc. anzutreffen. Liegen dabei die Siedepunkte der beiden Einzelflüssigkeiten ziemlich gleich, so ist die Erscheinung am auffallendsten, d. h. die Erniedrigung im Siedepunkte bei der konstant siedenden Mischung am stärksten. Dafs es sich hierbei nicht um ein Hydrat handelt, leuchtet nach obigem ein.

An chemische Bindung, resp. Hydratbildung, erinnert vielmehr der Fall Ameisensäure-Wasser, wo eine konstant siedende Mischung den *höchsten* Siedepunkt aufweist. Schon das Austreiben durch Sieden eines der zwei Körper, bis die konstante Zusammensetzung erreicht ist, erinnert an Bindung in bestimmtem Verhältnis; dazu kommt noch die Thatsache, dafs sehr oft eine bedeutende Siedepunktssteigung von unzweifelhaft chemischer Bindung die Folge ist, wie es z. B. die Siedepunkte von SO_3, H_2O und SO_4H_2 zeigen. Dafs dennoch auch in derartigen konstant siedenden Mischungen kein Hydrat vorliegt, wurde von Roscoe bereits dargethan, der nachwies, dafs z. B. die mit höchstem Siedepunkte übergehende Mischung von NO_3H und H_2O bei wechselndem Druck auch ihre Zusammensetzung ändert. Gleichgewichtszustände, wobei Hydrate eine Rolle spielen, sind damit jedoch nicht ausgeschlossen.

Da in praktisch vorliegenden Fällen von fraktionierter Destillation die ausführlichen Angaben über Tensionen der Mischung fehlen, kann man in roher Annäherung Einsicht in die Sachlage bekommen, indem man den Fall der Nichtmischbarkeit als Grenzfall ins Auge fafst. Es geht in diesem Falle zunächst eine Mischung im Verhältnis $P_1 M_1 : P_2 M_2$ über (P_1 und P_2 die Tensionen; M_1 und M_2 die Molekulargewichte) und eine der beiden

Flüssigkeiten bleibt zurück. Je weiter $P_1 M_1 : P_2 M_2$ sich von eins entfernt, je günstiger sind die Bedingungen. Daran schliefst sich, falls P_1 und P_2 für verschiedene Temperaturen bekannt sind, eine Andeutung für Aussicht bei Destillation unter anderem Druck. In zweiter Linie wird Einsicht gewonnen in die Fälle, welche bei Fraktionierung von Homologen günstig und ungünstig liegen. Es ist hier immer $\frac{P_1}{P_2} > 1$ und $\frac{M_1}{M_2} < 1$; letzterer Quotient wird aber um so weniger unter 1 kommen, je gröfser das Molekulargewicht, und damit wird für einen derartigen Fall $\frac{P_1 M_1}{P_2 M_2}$ am meisten von 1 differieren. So wird z. B. bei den homologen Jodiden die Aussicht verhältnismäfsig günstig sein, bei den homologen Hydrüren hingegen schlecht.

4. Interessante Specialfälle. Benzoesäure (resp. Salicylsäure) und Wasser.

Während oben die Typen der physikalischen Mischungserscheinungen behandelt wurden, angefangen bei gänzlicher Nichtmischbarkeit, bis zur völligen Mischbarkeit, seien jetzt noch zwei Specialfälle angeführt, in erster Linie Benzoesäure und Wasser. Dabei handelt es sich wesentlich darum, dafs bei einem Körperpaar die Nichtmischbarkeit allmählich zur einfachen Löslichkeit, schliefslich zur gegenseitigen Löslichkeit, dann zur völligen Mischbarkeit sich verwandeln kann. Im vorliegenden Falle ist solche Übertragung durch Temperatursteigerung verwirklicht: Unterhalb der kryohydratischen Temperatur bleiben Eis und Benzoesäure ohne wesentliche Einwirkung; bei der Eisschmelzung fängt die einfache Löslichkeit von Benzoesäure in Wasser an, beim nachherigen Schmelzen der Säure tritt dann die gegenseitige Löslichkeit unter Wasserbildung auf, die schliefslich zur vollständigen Mischbarkeit wird. Die diesbezüglichen Untersuchungen von Alexejeff[1]) haben das Verhalten dahin

[1]) Ann. d. Phys. u. Chem. 1886, 28, 308.

festgestellt, dafs die Benzoesäure, nachdem die mit steigender Temperatur wachsende Löslichkeit sich geltend gemacht hat, bei 90° schmilzt, also 31,4° unter der gewöhnlichen Schmelztemperatur 121,4°; einfaches Schmelzen ist es dann auch nicht, sondern Bildung einer an Benzoesäure reichen Schicht (95,88 Proc. Säure und 4,12 Proc. Wasser); die betreffende Schmelzerniedrigung liefse sich dann auch aus der Formel $\frac{0{,}02\,T^2}{W}$ berechnen, falls nur W, die latente Schmelzwärme der Benzoesäure, bekannt wäre, die überstehende wässerige Schicht enthält 78,8 Proz. Wasser und 11,2 Proz. Säure. Unter allmählichem Ausgleich der Konzentrationsdifferenz fallen beide Schichten bei 116° zusammen; es tritt also vollständige Mischbarkeit ein.

Fig. 21.

Wird das Verhalten graphisch aufgetragen, so stellt sich die Zeichnung (Fig. 21) wesentlich als Kombination der früheren Fig. 11, S. 25, u. 15, S. 40, heraus: Die Löslichkeitskurve AB, anfangend bei der kryohydratischen Temperatur A, kommt bei der Schichtenbildung B zum Abschlufs. Der Ausdruck dieser Schichtenbildung gestaltet sich, wie in Fig. 15, als BCD, wo D der bei 90° gebildeten, an Benzoesäure reichen Schicht, C der totalen Mischbarkeit entspricht. Hieran schliefst sich nun einerseits EA an, welche Linie die Gefrierpunkte resp. Schmelzpunkte des Eises angiebt bei allmählich steigendem Benzoesäuregehalt; und anderseits FD die Schmelzpunkte der Benzoesäure bei allmählich steigendem Wassergehalt.

Bemerkt sei schliefslich, dafs die Zeichenebene sich wiederum in mehrere Felder verteilen läfst, deren jedes seine bestimmte Bedeutung hat:

Rechts von $EABCDF$: homogene flüssige Mischungen von Benzoesäure und Wasser.

Links von *aAb*: Nichtmischung resp. Eis und Benzoesäure.

AEa: unterkühlte Lösungen, welche unter Bildung der *AE* entsprechenden Lösung ausfrieren.

ABDFb: an Benzoesäure übersättigte Lösungen, die, unter Ausscheidung von Säure, auf die der Sättigung entsprechenden, durch *AB* und *DF* vorgestellten Konzentrationen zurückfallen.

DCB: instabile Mischungen, die sich unter Bildung zweier resp. *BC* und *DC* entsprechenden flüssigen Schichten entmischen.

Noch eine kleine Bemerkung zum Vergleich mit dem früheren, dem Verhalten von $AgNO_3$ und Wasser entsprechenden Bilde (Fig. 11, S. 25): *BCD* ist dort entweder nicht vorhanden oder so klein, dafs es der Beobachtung entgangen ist.

5. Interessante Spezialfälle. Feste Lösungen resp. isomorphe Mischungen.

Wiewohl die Mischbarkeit bei festen Körpern im allgemeinen auf ein Minimum zurückgeht, so ist doch die gegenseitige Aufnahme in diesem Falle eine so oft auftretende Erscheinung, dafs der Ausdruck „feste Lösung" geeignet erschien, um die hier zu erwartenden Erscheinungen anderen an die Seite zu stellen, die schon eingehend untersucht wurden. Der völligen Mischbarkeit entspricht dann in vieler Hinsicht derjenige Fall bei festen Körpern, wo eine so weitgehende Isomorphie vorliegt, dafs Mischkrystalle von jeder Zusammensetzung möglich sind, wie bei den Alaunen. Interessant ist nun aber, dafs auch die teilweise Mischbarkeit bei festen Körperpaaren deren Analogen hat, d. h. Isomorphie kann bestehen, ohne jedoch soweit zu gehen, dafs sämtliche Mischungsverhältnisse möglich sind und, was diesem Falle entspricht, es kann eine sog. Isodimorphie vorliegen, wo in der Reihe der möglichen Zusammensetzungen eine gewisse Zwischenstufe fehlt: das tetragonale $BeSO_4 . 4H_2O$ z. B. kann vom rhombischen $BeSeO_4 . 4H_2O$ aufnehmen bis zum Molekülverhältnis $7{,}33\ BeSO_4 . 4H_2O : BeSeO_4 . 4H_2O$; mehr Seleniat tritt nicht ein, oder vielmehr die Mischbarkeit wird bei dessen Mehrgehalt erst

wieder möglich, falls das Verhältnis $4\,BeSO_4 . 4\,H_2O : BeSeO_4 . 4\,H_2O$ geworden ist und dann ist die Form die rhombische wie beim reinen Seleniat. Graphisch entspricht dies vollkommen der Fig. 14 (S. 39): *AB* stellt die Reihe der Mischkrystalle vor, welche ausgehend vom reinen Berylliumsulfat $\infty : 1$ bis zum Verhältnis 7,33 : 1 durchgeht; hält die Lösung beider Salze in zwischen *B* und *C*, d. h. zwischen 7,33 : 1 und 4 : 1 liegenden Verhältnissen, so scheiden sich nebeneinander die zwei diesen beiden Zusammensetzungen entsprechenden Formen aus; bei Mehrgehalt an Seleniat schliefslich entsteht die durch $C_1 D_1$ vorgestellte Reihe von Mischkrystallen, die im reinen Seleniat 0 : 1 abschliefst. Retgers[1]), der dies von Topsoë entdeckte Verhalten in mehreren Fällen ausführlich untersucht hat, stellt das diesbezügliche Ergebnis durch eine Mischungsformel folgender Art vor:

(reg.) 18,2 Proz. $AgClO_3$ — $NaClO_3$ 28,5 Proz. (quadr.),

was zum Ausdruck bringt, dafs Natriumchlorat sich regulär mischt mit Silberchlorat bis zur Zusammensetzung 18,2 Proz. $AgClO_3$ 81,8 Proz. $NaClO_3$; dann fehlt eine Stufe, wo mehr $AgClO_3$ vorhanden, bis 28,5 Proz. $NaClO_3$ und 71,5 Proz. $AgClO_3$ sich wieder erfüllen läfst, dann aber quadratisch krystallisierend, was beim Mehrgehalt bis zum reinen Silberchlorat der Fall bleibt. Es sei hinzugefügt, dafs, wie bei der gegenseitigen Löslichkeit von Flüssigkeiten, obiges Resultat im allgemeinen von der Temperatur abhängig sein wird und zwar die Wahrscheinlichkeit vorliegt, dafs bei einer gewissen Temperatur diese teilweise Mischbarkeit in völlige Isomorphie übergeht, wenigstens da, wo die beiderseitigen Mischungen dieselbe Krystallform zeigen, während sonst bei einer bestimmten Mischung Dimorphie eintritt, welche sich allmählich weiter entwickelt und schliefslich bei den Endgliedern bei einer Temperatur zurückzufinden ist, die sich da als Umwandlungstemperatur zeigen wird.

Schliefslich mag das wichtige Resultat nicht unerwähnt bleiben, wozu Küster[2]) bei seiner Untersuchung isomorpher

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 4, 593. — [2]) l. c. 5, 601; 8, 577; 12, 508; 15, 86.

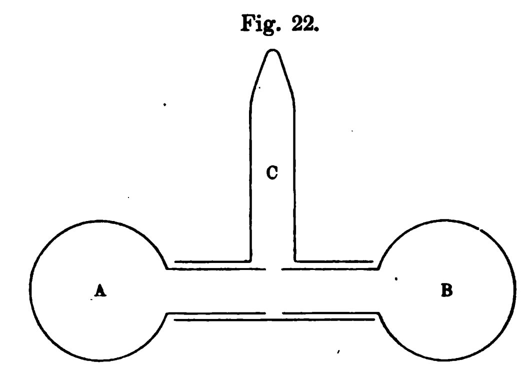
Mischungen in Bezug auf deren Schmelzpunkt gelangt. Indem nach Fig. 11, S. 24, die Schmelzpunkte der betreffenden Körper *D* und *F* durch gegenseitige Beimischung eine Erniedrigung erleiden und bis zum durch *A* vorgestellten Minimum herabsinken, bringt die Isomorphie eine Reihe von Schmelzpunkten in den Gemischen hervor, die durch eine gerade Linie zwischen *D* und *F* gegeben wird.

D. Chemische Gleichgewichtserscheinungen bei einem Körperpaar.

1. Die Maximaltension bei Hydraten.

Um die Haupterscheinungen auf diesem Gebiete in allmählicher Entwickelung darzustellen, seien die einfachsten Fälle vorausgeschickt, um daraus bei der manchmal verwickelten Sachlage einen umfassenden Einblick zu gewinnen.

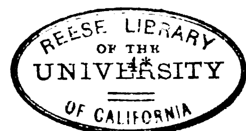
Fig. 22.



Einfach und gut untersucht, daher als Typus für andere Fälle sind die Salzhydrate zu betrachten, wo es sich also um das Verhalten von Wasser und Salz handelt für den Fall, dass die Bindung des ersteren als sog. Krystallwasser möglich ist.

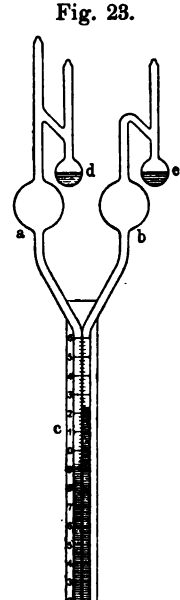
Bekanntlich geben derartige Salzhydrate im Vakuum Wasser als Dampf ab. Grundsatz dabei ist, dafs diese Abgabe bis zu einer für ein bestimmtes Salz bei gegebener Temperatur bestimmten Tension geht, unabhängig von der Wassermenge, welche schon als Dampf abgegeben wurde. Experimentell ist dieser Satz wohl am schärfsten geprüft durch Andreae[1]), der in einem Apparate von beistehender Form (Fig. 22) z. B. zwei Strontiumchloridmuster, $SrCl_2 . 6H_2O$, der Tension nach verglich, wovon

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 7, 241.



das eine in *A* nur zum kleinen, das andere in *B* zum gröfsten Teil entwässert war, entsprechend den Zusammensetzungen $SrCl_2\ 4{,}69\ H_2O$ und $SrCl_2\ 2\ H_2O$. Nach monatelangem Verbleiben im Schubladen zeigte die Wägung keine Dampfübertragung, was der Fall gewesen wäre bei Verschiedenheit der beiderseitigen Tensionen, um so mehr, als der Apparat mit Hülfe des angekitteten T-Stückes evakuiert war.

Fig. 23.



Derartige bestimmte Krystallwassertensionen sind gemessen und wohl am genauesten durch Frowein[1]) in einem Tensimeter, den die Fig. 23 wiedergiebt. Das eine Reservoir *e* enthält Schwefelsäure, das andere *d* ist mit dem völlig trockenen (dazu am besten von einem halben Wassermolekül beraubten), feingepulverten Salze beschickt; die verbundene, möglichst zusammengebogene U-Röhre enthält Olivenöl und der ganze Apparat ist an der Quecksilberpumpe evakuiert und abgeschmolzen. Die Differenz des Ölniveaus entspricht also der zu messenden Tension und kann an einer Milchglasskala bis in Zehntelmillimetern geschätzt werden. Im Herwigschen Wasserbade wird das Ganze auf bestimmter Temperatur gehalten, bis die Niveaukonstanz der Ölsäule anweist, dafs der Gleichgewichtsdruck erreicht ist. Folgende tabellarische Zusammensetzung der Resultate sei vorgeführt, worin der Druck auf Millimeter Quecksilber umgerechnet ist:

$Na_2HPO_4.12H_2O$		$ZnSO_4.7H_2O$		$SrCl_2.6H_2O$		$CuSO_4.5H_2O$		$BaCl_2.2H_2O$	
17° 28	10,531	18°	8,406	19° 7	5,61	13° 95	2,993	18° 25	2,97
27°	21,575	29° 95	22,389	37° 55	19,86	39° 7	21,701	43° 45	21,117

Aus diesen Daten ergiebt sich zunächst, dafs die Maximaltension mit der Temperatur ansteigt. Das diesbezügliche Gesetz läfst sich in derselben Weise thermodynamisch herleiten, wie dasjenige für die Maximaltension einer Flüssigkeit, Wasser z. B. (s. S. 13) und entspricht somit der Formel:

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 1, 1, 362; 7, 260; 17, 52.

$$\frac{d.l.p}{d.T} = \frac{q}{2T^2},$$

worin q die latente Verdampfungswärme pro Kilogrammmolekül, also pro 18 kg Wasser, falls es sich entsprechend der nachfolgenden Gleichung als Dampf aus dem krystallwasserhaltigen Salze $S.nH_2O$ entwickelt:

$$\frac{1}{n}S.nH_2O = \frac{1}{n}S + H_2O.$$

Wird diese Gleichung an den Beobachtungen bei $Na_2HPO_4.12H_2O$ geprüft, so hat man, falls q konstant angenommen wird:

$$l.p = -\frac{q}{2T} + Konst.$$

oder, nach Verwandlung in gewöhnliche Logarithmen:

$$l.p = -\frac{q}{4{,}6\,T} + Konst. = B - \frac{A}{T}.$$

Aus den Daten bei 6°8 und 27° berechnet sich dann:

$$l.p = 10{,}6213 - \frac{2786{,}23}{T},$$

und hiermit die nachstehende Tabelle:

Temp.	p gefunden	p berechnet
6° 8	4,606	(4,606)
10° 82	6,383	6,386
15°	8,837	8,85
17° 28	10,531	10,55
20° 15	13,087	13,093
23° 02	16,191	16,184
27°	21,575	(21,575)

Die Übereinstimmung ist also eine sehr gute, und noch weiter läfst sich die Kontrolle der obigen Formel führen bei Berücksichtigung, dafs

$$A = \frac{q}{4{,}6}, \text{ also } q = 12817.$$

Diese Zahl mufs also der Wärme entsprechen, welche absorbiert wird, falls Natriumhydrophosphat 18 kg Krystallwasser als Dampf verliert; kalorimetrisch wurde entsprechendes gefunden.

Die Prüfung läfst sich noch in etwas anderer Weise anstellen, indem in Betracht gezogen wird, dafs die Wärme, bei Bindung von Wasserdampf zu Krystallwasser entwickelt, zerlegt

werden kann in diejenige (L), welche bei einfacher Kondensation zu Wasser frei wird und die, welche bei Bindung dieses Wassers zu Krystallwasser entsteht (Q). Dieser letzte Wert läſst sich direkt finden, indem man L, die latente Verdampfungswärme des Wassers, an dessen Maximaltension P verknüpft:

$$\frac{d.l.P}{d.T} = \frac{L}{2\,T^2},$$

also:

$$\frac{d.l.P}{d.T} - \frac{d.l.p}{d.T} = \frac{d.l.P/p}{d.T} = \frac{d.l.F}{d.T} = \frac{L-q}{2\,T^2} = \frac{Q}{2\,T^2},$$

worin F, das Verhältnis zwischen Wasser- und Krystallwassertension ist. Berechnet man, nach Integration, aus zwei Bestimmungen den Wert von Q für $BaCl_2 . 2\,H_2O$ nach folgender Gleichung:

$$l\,.\,F_1/F_2 = \frac{Q}{2}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right),$$

so ist:

Temp.	F	Q
18° 25	0,1905	
		3800,
43° 45	0,3204	

während 3830 als Differenz der Lösungswärme pro 18 kg Krystallwasser für wasserhaltiges und wasserfreies Salz gefunden wurden.

2. Plötzliche Änderung der Maximaltension. Darstellung von Hydraten.

Wird ein krystallwasserhaltiges Salz systematisch entwässert unter fortwährender Bestimmung der Maximaltension, so zeigt sich zunächst deren Konstanz und diese kann erhalten bleiben, bis eben noch genügend Krystallwasser vorhanden ist, um durch Verdampfung die betreffende Tension zu liefern. Anders liegt der Fall dort, wo die Wasserentziehung unter Bildung von wasserärmeren Hydraten vor sich geht, wie beim Kupfersulfat[1]). Folgende Daten wurden da bei allmählicher Wasserentnahme erhalten (Temp. 50°):

$CuSO_4 . 4^1/_2 H_2O$	$CuSO_4 . 3^1/_2 H_2O$	$CuSO_4 . 2^1/_2 H_2O$	$CuSO_4 . 1^1/_2 H_2O$	$CuSO_4 . {}^1/_2 H_2O$
46,3 mm	47,1 mm	29,9 mm	29,7 mm	4,4 mm

---

[1]) Pareau, Pompbarometer. Diss. 1875.

Das Gesamtresultat ist durch die Fig. 24 veranschaulicht derart, dafs die Tension vertikal und der $CuSO_4$gehalt nach rechts aufgetragen wurde; es kommt darauf hinaus, dafs bei Zusammensetzungen zwischen $CuSO_4 . 5H_2O$ und $CuSO_4 . 3H_2O$ die Tension sich auf 47 mm hält, um dann auf 30 mm zu sinken, bis nur ein einziges Molekül Wasser, entsprechend $CuSO_4 . H_2O$, gebunden ist; dann geht die Tension bis auf 4,4 mm zurück, um schliefslich für das Anhydrid Null zu werden. Diese sprungweise Änderung, die durch successive Bildung der Hydrate $CuSO_4 . 3H_2O$ und $CuSO_4 . H_2O$ veranlafst wird, schliefst offenbar eine Methode in sich zur Entdeckung sämtlicher, bei gegebener Tempera-

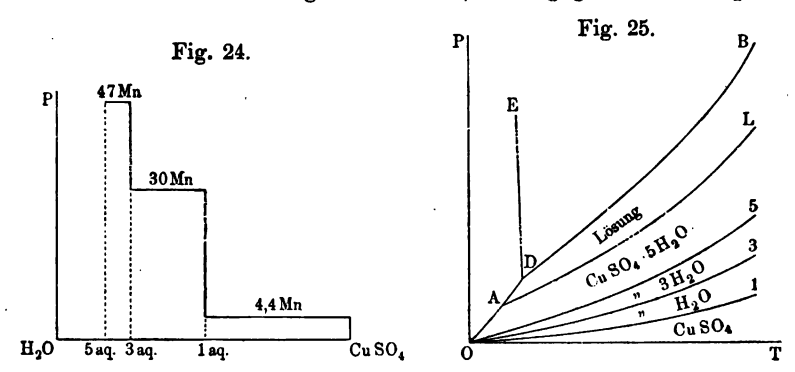


Fig. 24. Fig. 25.

tur existierender Hydrate und da bei gröfserer Tension im allgemeinen eine schnellere Wasserabgabe erfolgt, kann mit Müller-Erzbach das Aufsuchen derartiger Hydrate stattfinden, indem die Verdampfungsgeschwindigkeit im Exsiccator systematisch vermittelt wird; nur tritt dabei als störender Faktor die allmähliche Änderung der Oberfläche durch Wasserabgabe auf.

Ziehen wir jetzt, auf Kupfersulfat zurückkommend, auch den Einflufs der Temperatur mit in Betracht, und tragen wir sämtliche Tensionen graphisch auf in Fig. 25, so erhalten wir drei Kurven *O*5, *O*3 und *O*1, welche sich resp. auf die Hydrate $CuSO_4 . 5H_2O$, $CuSO_4 . 3H_2O$ und $CuSO_4 . H_2O$ beziehen und also den Maximaldruck angeben, welcher in den nachfolgend bezeichneten Gleichgewichtszuständen obwaltet:

$$CuSO_4.5H_2O \rightleftarrows CuSO_4.3H_2O + 2H_2O;$$
$$CuSO_4.3H_2O \rightleftarrows CuSO_4.H_2O + 2H_2O$$
und
$$CuSO_4.H_2O \rightleftarrows CuSO_4 + H_2O.$$

Noch weiter läfst sich jedoch das Tensionsbild in Fig. 25 entwickeln, indem die Frage beantwortet wird: was findet statt beim Versuch, den Wasserdampfdruck höher aufzuführen als denjenigen, welcher der Maximaltension von $CuSO_4 . 5H_2O$ entspricht? Es bildet sich dann die gesättigte Lösung, sobald der betreffende Druck deren Maximaltension zu übersteigen anfängt; letztere, die Tension der gesättigten Kupfersulfatlösungen, wollen wir also durch eine weitere Kurve *AL* eintragen und dann kommt die abschliefsende Grenztension, welche beim allmählichen Ansteigen des Wasserdampfdruckes und Verdünnung der Salzlösung erreicht wird und der Maximaltension des reinen Wassers entspricht, welche also durch die Kurve *DB* vorgestellt sei. Von letzterer Kurve sei noch bemerkt, dafs sie bei 0°, etwa in *D*, durch diejenige der Maximaltension vom Eis, *OD*, unterbrochen wird und dafs der Schnittpunkt *A* von dieser neuen Kurve mit derjenigen *AL*, welche sich auf die gesättigte Lösung bezieht, dem kryohydratischen Punkte entspricht. Durch das Liniengebilde *BDOT* sind also sämtliche Möglichkeiten, bei Anwesenheit von Wasserdampf, vorgestellt und zwar:

OD für reines Eis; *DB* für reines Wasser; *D* für beide, sog. Tripelpunkt.

BDAL Existenzfeld der verdünnten Lösungen.

AL gesättigte Lösungen, abschliefsend im kryohydratischen Punkte, wo Dampf, Salz, Eis und Lösung nebeneinander bestehen können und also von Quadrupelpunkt gesprochen werden kann.

LAO_5 Existenzfeld für $CuSO_4.5H_2O$.

O_5 gleichzeitige Existenz von $CuSO_4 . 5H_2O$ und $CuSO_4 .3H_2O$.

$5\,O_3$ Existenzfeld für $CuSO_4.3H_2O$.

O_3 gleichzeitige Existenz von $CuSO_4.3H_2O$ und $CuSO_4.H_2O$.

$3\,O_1$ Existenzfeld für $CuSO_4.H_2O$.

$1\,O$ gleichzeitige Existenz von $CuSO_4.H_2O$ und $CuSO_4$.

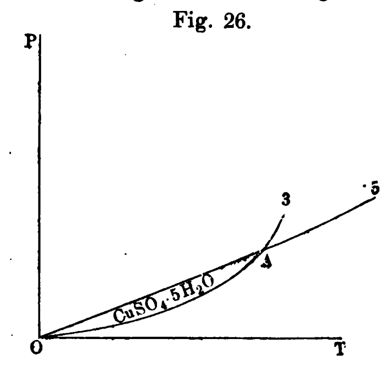
$1\,OT$ Existenzfeld für $CuSO_4$.

Fügen wir eine Anwendung hinzu, so ist *AL* die Wasserdampfdruckgrenze, oberhalb deren Kupfersulfat verfließt; *O*5 diejenige, unterhalb deren dies Salz effloresziert, *LAO*5 der Zustand, welcher in Bezug auf Trockne und Feuchtigkeit in einem Exsiccator, etwa durch entsprechend verdünnte Schwefelsäure hervorgerufen, obwalten mufs, um Salz von der richtigen Zusammensetzung $CuSO_4 . 5H_2O$ zu erhalten aus einem Präparat, das entweder feucht oder effloresziert ist.

3. Existenz und Abwesenheit von intermediären Hydraten.

Verfolgen wir das obige Kurvenbild nach rechts und erwägen wir die Möglichkeit, dafs irgend ein Kurvenpaar sich schneidet. Steigt z. B. die Tension *O*3 von $CuSO_4 . 3H_2O$ stärker an als diejenige *O*5 von $CuSO_4 . 5H_2O$, bis beide zusammentreffen, wie es in der Fig. 26 durch den Punkt *A* vorgestellt ist. Die notwendige Folge davon ist ersichtlich: das Salz mit $3H_2O$ bekommt eine gröfsere Maximaltension als dasjenige mit $5H_2O$ und wird sich in letzteres umwandeln nach der Gleichung:

Fig. 26.



$$2CuSO_4 . 3H_2O = CuSO_4 . 5H_2O + CuSO_4 . H_2O,$$

mit anderen Worten, wie es auch die Figur zeigt, das Existenzgebiet des Salzes mit $3H_2O$ schliefst rechts von *A*, also bei höheren Temperaturen, als *A* entspricht, ab[1]). In einer derartigen Thatsache mag die Ursache zu finden sein, weshalb mögliche Hydrate fehlen: das $CuSO_4 . 4H_2O$ z. B. mag wohl eine höhere Maximaltension haben als $CuSO_4 . 5H_2O$ und deshalb nicht darstellbar sein.

---

[1]) Andeutungen eines derartigen Verhaltens liegen beim $SO_4Na_2 . 7H_2O$, das sich aus übersättigten Glaubersalzlösungen ausscheidet, vor; dies Salz trübt sich mit der Zeit, bis es ganz porzellanweifs wird, wohl durch die folgende Verwandlung: $10SO_4Na_2 . 7H_2O = 7SO_4Na_2 . 10H_2O + 3SO_4Na_2$.

4. Schmelzerscheinung bei krystallwasserhaltigen Salzen. Übersättigte Lösungen.

Eine zweite Möglichkeit, die der eben beregten entspricht, ist die, dafs nicht ein auf zwei Hydrate bezügliches Kurvenpaar sich schneidet, sondern die Kurve des höchsten Hydrats (5 in Fig. 25) auf diejenige für Sättigung (AL in Fig. 25) stöfst. Aus demselben Grunde wie oben wird unter diesen Umständen das betreffende Hydrat unter Bildung eines wasserärmeren Salzes zerfallen, daneben jedoch jetzt Bildung der gesättigten Lösung, also teilweise Schmelzung eintreten. Die bestuntersuchte Erscheinung auf diesem Gebiete tritt wohl beim Glaubersalze auf:

Das betreffende Salz $SO_4Na_2 . 10H_2O$ zeigt bei 32,6° eine Schmelzerscheinung, indem sich eine gesättigte Lösung unter Ausscheidung von SO_4Na_2 bildet. Dafs thatsächlich die Tensionsverhältnisse dem oben Erwähnten entsprechen, zeigt das S. 52 beschriebene Tensimeter, indem es als Differentialtensimeter benutzt wird und einerseits trockenes Glaubersalz (etwa eines halben Wassermolekül beraubtes), anderseits eben angefeuchtetes Salz erhält. Die Niveaudifferenz in Millimetern Öl an der Skala ablesbar, zeigt bei gewöhnlicher Temperatur einen Überdruck zu Gunsten der gesättigten Lösung, welche allmählich abnimmt und bei 32,6° zum Verschwinden kommt:

Temperatur	29°	30°83	31°79	32°09	32°35	32°5	32°6	33°05
Druckdiffer.	23,8	10,8	5,6	3,6	1,6	?	0	0

An diese Umwandlung bei 32,6° verbindet sich nun aber eine notwendige Eigentümlichkeit in der Löslichkeitskurve für Glaubersalz, die wir eben aus den Tensionen der gesättigten Lösung herleiten wollen. Die Änderung dieser Tension P ist bekanntlich mit der Temperatur an folgender Bedingung verknüpft:

$$\frac{d.l.P}{d.T} = \frac{q}{2\,T^2}$$

worin q die Wärme vorstellt, welche sich entwickelt, falls 18 kg Wasserdampf zur gesättigten Lösung werden. Dieser Wärmewert besteht offenbar aus zwei Teilen, der Kondensationswärme einerseits und dem der Wärme, welche sich entwickelt, falls das

kondensierte Wasser sich sättigt. Erstere Gröfse ist positiv, nach Regnault 18 (606,5 — 0,695 t), letztere im allgemeinen negativ. Es ist nun aber diese letztere Gröfse, welche sich für Glaubersalz durch die Umwandlung bei 32,6° durch die von Wärmeabsorption begleitete Schmelzerscheinung plötzlich ändert. Sie war — 960 und wird + 270, wodurch q vor und nach Umwandlung resp. 10510 — 960 = 9550 und 10780 wird. Beim Durchgang durch die Umwandlungstemperatur mufs also $d.P$ plötzlich steigen; die betreffende Kurve zeigt mit andern Worten einen Knick, wie die Fig. 27 angiebt. Dieser Knick mufs aber in der Löslichkeitskurve seinen Rückschlag finden, mufs ja, da

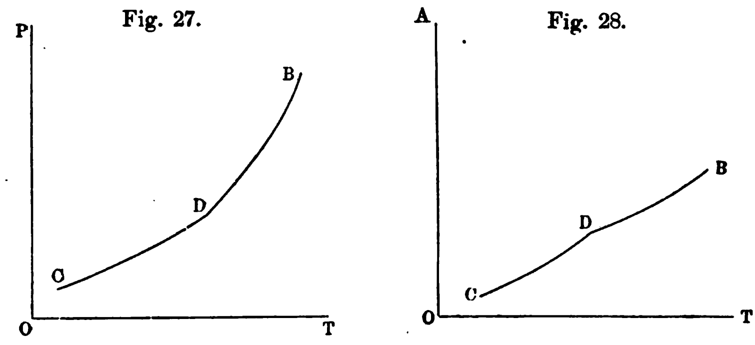


Fig. 27. Fig. 28.

das in Lösung gehende Salz eine Tensionsabnahme veranlafst, eine plötzliche Steigung des Tensionsanwachses notwendig mit einer plötzlichen Abnahme des Konzentrationsanwachses verknüpft sein wie die Fig. 28 angiebt. Dies entspricht bekanntlich auch den Löslichkeitsbestimmungen, wie noch aus folgenden Angaben über die Na_2SO_4-Menge, welche 100 Teile Wasser aufnehmen können, erhellt:

Bei Sättigung von $Na_2SO_4 . 10 H_2O$:

31°84 40
32°65 49,78 $\frac{d.C}{d.t} = \frac{9,78}{0,81} = 12,1.$

Bei Sättigung von Na_2SO_4:

32°65 49,78
50° 47 $\frac{d.C}{d.t} = \frac{-2,78}{17,35} = -0,16.$

Es sei schliefslich bemerkt, dafs dieser Zusammenhang sich auch zur Schlufsfolgerung im umgekehrten Sinne benutzen läfst.

Zunächst ist dann ganz im allgemeinen zu betonen, dafs, falls ein Salz irgend eine Umwandlung bei bestimmter Temperatur erleidet, die Löslichkeit des Umwandlungsprodukts oberhalb dieser Temperatur eine geringere als die des ursprünglichen Salzes sein mufs, denn nur dann wird die Umwandlung sich in Berührung mit einer Spur Lösungsmittel im erwähnten Sinne zeigen. Damit ist ein für allemal die Notwendigkeit eines abwärts gehenden Knicks in der Löslichkeitskurve bei der Umwandlungstemperatur gegeben. Hieran schliefst sich die Notwendigkeit des aufwärts gehenden Knicks in der Tensionskurve, und, will man weiter verfolgen, die Notwendigkeit einer Wärmeabsorption bei der Umwandlung, die durch steigende Temperatur veranlafst wird.

Der beregte Knick in der Löslichkeitskurve, der also genetisch mit der Umwandlungserscheinung unter Wärmeabsorption zusammenhängt, steht anderseits im nächsten Zusammenhang mit der Existenz übersättigter Lösungen. Zieht man die Linie *BD* in der Fig. 28 nach links als *DA* durch, so entsteht das zwischen *AD* und *CD* liegende Gebiet als graphische Darstellung der Lösungen, denen der doppelte Charakter, ungesättigt in Bezug auf Na_2SO_4, übersättigt in Bezug auf $Na_2SO_4 . 10H_2O$ zukommt; das Gebiet entspricht mit andern Worten den allbekannten übersättigten Glaubersalzlösungen. Beachtung verdient, dafs aus dieser Betrachtung die Existenz einer zweiten Art von übersättigten Lösungen hervorgeht, und zwar beim Durchziehen der Linie *CD* nach rechts als *DE*, wo dann das zwischen *ED* und *DB* eingeschlossene Gebiet, bei Nichtsättigung an $Na_2SO_4 . 10H_2O$, auf Übersättigung an Na_2SO_4 hinweist. Diese übersättigten Lösungen zweiter Art scheinen jedoch im allgemeinen weniger haltbar. Es sei schliefslich bemerkt, dafs ein derartiges Paar übersättigter Lösungen nicht nur an die Existenz verschiedener Hydrate verknüpft ist, wie bei Glaubersalz, Soda u. s. w., sondern auf obigem mit jeder andern Umwandlung zusammengehen kann, wie z. B. bei Ammoniumnitrat, wo nur die Existenz verschiedener Krystallformen vorliegt.

Vervollständigen wir schliefslich diese Glaubersalzbetrach-

tungen durch Mitberücksichtigung des ganz eigentümlichen Hydrats mit sieben Wassermolekülen, das sich aus übersättigten Lösungen in der Kälte als grofse klare Krystalle ausscheidet. Auch hiervon bestimmte Löwel die Löslichkeit, welche in der Fig. 29 durch *ED* wiedergegeben ist, während *CA* sich auf das bis 34° verfolgte Glaubersalz und *BD* sich auf das bis 18° untersuchte Anhydrid bezieht. Zunächst stellt sich dann heraus, dafs sämtliche an Heptahydrat gesättigte Lösungen übersättigt sind, während das für Glaubersalz und dessen Anhydrid nur bei bestimmten Temperaturen der Fall war. Der Schwerpunkt liegt jedoch in der Tension dieses dritten Salzes $SO_4Na_2 . 7H_2O$, welche zwar nicht direkt gemessen, dennoch diejenige des Glaubersalzes $SO_4Na_2 . 10H_2O$ übersteigen mufs, wiewohl letzteres mehr Wasser enthält. Stehen wir deshalb bei den der Fig. 29 entsprechenden Tensionen still und führen wir dieselben in Fig. 30 vor.

Fig. 29.

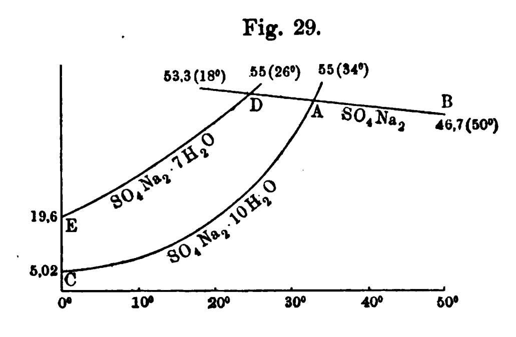
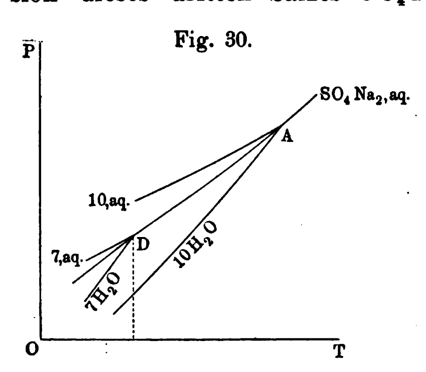


Fig. 30.



Die Tension der gesättigten Anhydridlösung ist durch *DA* vorgestellt, *A* der Punkt 32°6, wo Glaubersalz ($SO_4Na_2 . 10H_2O$) unter Bildung der gesättigten Anhydridlösung schmilzt und wo also seine Tension derjenigen dieser Lösung gleichkommt (30,82 mm), um dieselbe nachher zu überschreiten; die Glaubersalztension ist demnach durch die Kurve $10H_2O$ vorgestellt. Bei *D*, entsprechend einer Temperatur von 24°2, mufs nach den Löslichkeitsbestimmungen, wie Fig. 29 zeigt, eine analoge Schmelz-

erscheinung bei $SO_4Na_2 . 7 H_2O$ eintreten; dieses Salz bekommt also auch bei dieser Temperatur eine Tension, die derjenigen der gesättigten Anhydridlösung gleich ist; dieselbe ist demnach in der Fig. 30 durch $7 H_2O$ vorgestellt und ohne weiteres erhellt, dafs sie diejenige des Glaubersalzes übersteigt. Daher auch wohl die eigentümliche Änderung, welche das beregte Heptahydrat allmählich in eine porzellanweifse Masse verwandelt und wahrscheinlich durch Zerfall in Dekahydrat und Anhydrid bedingt ist. Vollständigkeitshalber sind in derselben Fig. 30 die Tensionen der gesättigten Lösungen von Heptahydrat und Dekahydrat durch die Linien 7, *aq* und 10, *aq* angedeutet. Sie treffen, entsprechend gleich gewordener Löslichkeit, resp. in *D* und *A* mit der auf die Anhydridlösung bezüglichen Kurve zusammen und liegen nach links oberhalb derselben, entsprechend der geringeren Konzentration der betreffenden Lösungen.

5. Die völlige Schmelzung eines Hydrats und die Existenz von zwei gesättigten Lösungen bei derselben Temperatur.

Eine letzte im Hinblick auf die Sachlage bei Hydraten sehr wesentliche Erscheinung ist, dafs es Hydrate giebt, welche beim Schmelzen nicht, wie Glaubersalz, zu einer Abscheidung von niederem Hydrat Anlafs geben, sondern eine völlig klare Schmelze erzeugen. Diese Erscheinung ist beim Chlorcalcium $CaCl_2 . 6 H_2O$ durch Roozeboom[1]) eingehend untersucht. Wie allbekannt, schmilzt dieses Salz bei 30,2° und läfst sich also die Löslichkeitskurve bis zu diesem Schmelzpunkt verfolgen, wobei vom kryohydratischen Punkte (— 55°) an folgende Resultate erhalten wurden:

Temperatur	Zusammensetzung der Lösung
— 55°	$CaCl_2$ 14,5 H_2O
0	„ 10,37 „
10	„ 9,49 „
20	„ 8,28 „
25	„ 7,52 „
28,5	„ 6,81 „
29,5	„ 6,46 „
30,2	„ 6 „

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **4**, 31.

Das Eigentümliche in diesen und derartigen Fällen liegt jedoch darin, dafs gesättigte Lösungen existieren, die noch reicher an $CaCl_2$ sind und dennoch bei einer niederen Temperatur, also unterhalb 30,2° erhalten wurden. Einleuchtend ist dies sofort, falls man von geschmolzenem $CaCl_2 . 6 H_2O$ bei 30,2° ausgeht und überlegt, dafs sich dieser Schmelzpunkt wie jeder andere durch Zusatz von löslichen Fremdkörpern erniedrigt, also durch Zusatz von Wasser und auch durch denjenigen von Chlorcalcium; im ersten Falle gelangt man dann auf die in obiger Tabelle verzeichnete Löslichkeitskurve, im zweiten auf die neue, welche durch folgende Daten belegt wird:

29,6°	$CaCl_2$ 5,7 H_2O
29,2	„ 5,41 „

Diese Schmelzpunkterniedrigung liefs sich sogar aus der bekannten Formel für die molekulare Schmelzerniedrigung (t):

$$t = \frac{0{,}02\ T^2}{W} = 35{,}3 \quad (T = 273 + 30{,}2 \qquad W = 52{,}1\ ^{1)})$$

berechnen, falls das Hydrat ohne inneren Zerfall geschmolzen war, wie dies z. B. beim Hydrat von Phosphorpentoxyd, resp. Phosphorsäure, schärfer noch bei den sog. Kohlehydraten der Fall sein mag. Tritt aber beim Schmelzen ein innerer Zerfall und damit Gleichgewicht zwischen Wasser und niederem Hydrat ein, so wird die zugefügte molekulare Wassermenge nicht die berechnete molekulare Erniedrigung veranlassen, u. A. da durch Verschiebung des Gleichgewichts ein Teil des zugesetzten Wassers zum Verschwinden kommt[2]).

Einen sehr eingehenden Einblick gewährt für diese Fälle die Betrachtung der Tension der gesättigten Lösungen. Setzen wir die bekannte Formel an:

$$\frac{d.l.P}{d.T} = \frac{q}{2\,T^2},$$

so wird, falls es sich um die gesättigte Lösung von $CaCl_2 . 6 H_2O$ handelt, der Wert von q die Summe von der latenten Verdampfungswärme (L) von 18 kg Wasser und von der Wärme

[1]) Pickering, Berl. Ber. 27, 74. — [2]) Stortenbeker, Zeitschr. f. phys. Chem. 10, 201. Le Chatelier, l. c. 21, 557.

(hier negativ), welche bei Sättigung dieser 18 kg Wasser mit $CaCl_2 . 6 H_2O$, nach folgender Gleichung, entwickelt wird:

$$H_2O + \frac{1}{a-6} CaCl_2 . 6 H_2O = \frac{1}{a-6} CaCl_2 . a H_2O,$$

worin $CaCl_2 . a H_2O$ die Zusammensetzung der gesättigten Lösung vorstellt. Ist $-W$ die Wärme, welche beim Lösen von der molekularen Menge $CaCl_2 . 6 H_2O$ bis zur Sättigung entwickelt wird, so ist:

$$q = L - \frac{W}{a-6}.$$

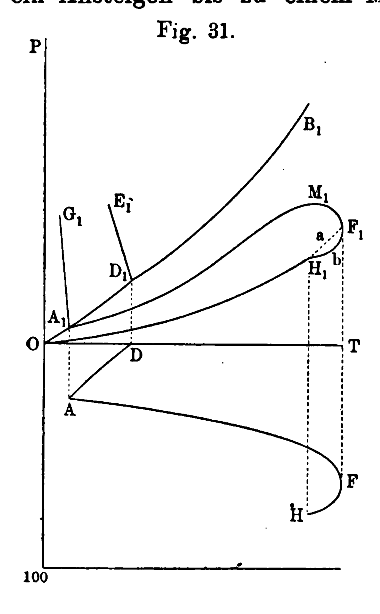
Falls die Löslichkeit am kleinsten, d. h. a am gröfsten ist, beim kryohydratischen Punkte also ($a = 14{,}5$ S. 62), hat q demnach seinen Maximalwert. Dann nimmt q ab um für:

$$L = \frac{W}{a-6}$$

auf Null herab zu sinken, und hernach negativ, sogar $-\infty$ bei $a = 6$ zu werden und dann für $a < 6$ wieder zu positiven Werten zurückzukehren.

Diesen Änderungen in q entspricht für die Tension anfangs ein Ansteigen bis zu einem Maximalwert (bei 28,5° nach S. 34), dann ein Abfallen und beim Schmelzpunkt 30,2°, wo $a = 6$ ein unendlich grofser negativer $d.P/d.T$ Wert; letzterer wird dann wieder positiv, bis bei 29,2° unter fortwährend ansteigender Konzentration die Ausscheidung des Hydrates $CaCl_2 . 4 H_2O$ eintritt und alles zu einer Mischung von diesem und $CaCl_2 . 6 H_2O$ erstarrt. Die Tension entspricht von dortan der Krystallwassertension des letzteren Salzes. Durch die Fig. 31 ist dies Verhalten klargelegt. Dieselbe ist als eine Erweiterung der Fig. 13, S. 35 zu

Fig. 31.



betrachten. Dort, beim Silbernitrat liefs sich die gesättigte Lösung bis zum Schmelzpunkt des Salzes verfolgen: der kryohydratische Punkt A_1, das Tensionsmaximum M, der Wert $d.P/d.T = -\infty$ in F, finden sich schon dort vor. Jetzt dehnt sich die Figur aus auf Lösungen, welche noch weniger Wasser enthalten als das geschmolzene Salz, welches ja ein Hydrat ist; es tritt das Kurvenstück $F_1 H_1$ hinzu, welches auf einen zweiten auf OA_1 (Tensionskurve für Eis, die bis zum Tripelpunkt D_1 hinaufgeht) gelegenen kryohydratischen Punkt hinauskommen würde, falls nicht in H_1 Ausscheidung des Salzes $CaCl_2 . 4 H_2O$ auftrat. Das Tensionsbild wird demnach abgeschlossen durch die Kurve OH_1 für Krystallwassertension von $CaCl_2 . 6 H_2O$, welche Kurve bei der Fortsetzung in F_1 (Tension des geschmolzenen Salzes) eintreffen mufs. Nur entspricht $H_1 a F_1$ als Fortsetzung von OH_1 einem instabilen Zustande; bis H_1 handelt es sich um die Tension, welche erreicht wird, falls $CaCl_2 . 6 H_2O$ unter Bildung von $CaCl_2 . 4 H_2O$ Wasserdampf abgiebt; von H_1 an führt jedoch diese Wasserabgabe auf eine Lösung, welche weniger als $6 H_2O$ auf $1 CaCl_2$ enthält, und die sich einstellende Tension $H_1 b F_1$ ist also diejenige dieser gesättigten Lösung.

Berücksichtigen wir jetzt die Beziehung zwischen Tension und Konzentration, welche wir unterhalb OT in der Fig. 31 auftragen wollen, indem auf O 100 die Menge $CaCl_2$ ausgemessen wird, die in 100 Teilen Lösung vorhanden ist. A entspricht dann der Zusammensetzung beim kryohydratischen Punkte, AD den Gefrierpunkten sämtlicher Chlorcalciumlösungen bis zum Gefrierpunkte des reinen Wassers in D. Von A geht dann anderseits die Löslichkeitskurve für $CaCl_2 . 6 H_2O$ aus, in seinen zwei Teilen, die resp. $A_1 F_1$ und $F_1 H_1$ entsprechen und sich auf Lösungen beziehen, die mehr oder weniger Wasser enthalten als das Hydrat. Der Zusammenhang zwischen Konzentration und Tension giebt nun aber einige Einsicht in den Lauf dieser beiden Äste, speciell beim Punkt F, wo sie zusammentreffen. Die Tensionszunahme nach der Temperatur $\left(\frac{d.P}{d.T}\right)$ ist doch einerseits Folge vom Temperatureinflufs ohne Konzentrationsänderung

$\left(\frac{d.P}{d.T}\right)_C$, anderseits vom begleitenden Konzentrationszuwachs $\left(\frac{d.C}{d.T}\right)$, also:

$$\frac{d.P}{d.T} = \left(\frac{d.P}{d.T}\right)_c + \left(\frac{d.C}{d.T}\right)\left(\frac{d.P}{d.C}\right)_T,$$

worin $\left(\frac{d.P}{d.C}\right)_T$ die Zunahme der Tension, welche den Konzentrationsanwachs begleitet, eine bekanntlich negative Gröfse irgend $-a$. Hieraus ergiebt sich:

$$\frac{d.C}{d.T} = \frac{\left(\frac{d.P}{d.T}\right)_C - \left(\frac{d.P}{d.T}\right)}{a} = \frac{P\,(q_c - q)}{2a\,T^2},$$

worin q_c die Wärme, welche sich entwickelt, falls 18 kg Wasser zur gesättigten Lösung werden, etwa durch Mischung mit einer unendlich grofsen Menge von letzterer; q aber ist die Wärme bei Sättigung von 18 kg Wasser mit $CaCl_2 . 6\,H_2O$. Diese wird also beim Schmelzpunkt unendlich grofs negativ und dadurch $\frac{d.C}{d.T}$ unendlich grofs positiv, d. h. die Sättigungskurve geht bei F durch eine vertikale Tangente, wie Fig. 31 angiebt. Dies steht im Einklang mit der oben S. 63 erwähnten Erwartung, dafs die Schmelzpunkterniedrigung bei $CaCl_2 . 6\,H_2O$ durch Wasser oder $CaCl_2$ zu klein ausfällt.

Ergänzend sei noch bemerkt, dafs man also auf zwei verschiedenen Wegen zum Schlufs gelangt, dafs die Schmelzerniedrigung beim Chlorcalciumhydrat durch Zusatz von Wasser oder Chlorcalcium eine zu kleine sein mufs. Beide Entwickelungen gehen denn auch wesentlich von derselben Grundannahme aus; erstere geht vom durch teilweise Zersetzung eingetretenen Gleichgewichtszustand im geschmolzenen Hydrate aus; letztere gründet sich auf die Existenz einer Wasserdampftension eben in dieser Schmelze, welche wohl mit teilweisem Zerfall des Hydrats aufs innigste verknüpft ist. Diejenigen Hydrate also, welche geschmolzen keine Wasserdampftension zeigen [1]), würden sich voraussichtlich zu der

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **10**, 201.

Schmelzerniedrigung durch Zusatz der Bestandteile normal verhalten, was bei Körpern, wie Schwefelsäure wohl sehr annähernd, bei Kohlehydraten im vollen Umfange der Fall sein wird.

6. Einblick in das Gesamtverhalten zweier Körper, die chemisch aufeinander wirken. Chlor und Jod.

Nachdem oben die Haupterscheinungen, welche beim Zusammenkommen zweier Körper, die chemisch aufeinander wirken, erörtert sind, kommt es jetzt darauf an, in einem bestimmten Falle das Gesamtverhalten klar zu legen, d. h. festzustellen, was entsteht, falls bei wechselnder Temperatur Druck- und Mengenverhältnisse zweier chemisch aufeinander wirkender Körper zusammen sind. Als Beispiel sei das gegenseitige Verhalten von Chlor und Jod gewählt [1]).

Die vollständige Lösung der Aufgabe kommt also darauf hinaus, für alle möglichen Fälle zu ermitteln, was aus einer gegebenen Menge Chlor wird, falls sie bei bestimmter Temperatur und bestimmtem Druck mit einer ebenfalls gegebenen Menge Jod zusammengebracht wird. Diese Aufgabe ist nur teilweise gelöst, indem zunächst nur in Bezug auf Druck diejenigen Möglichkeiten berücksichtigt wurden, wo Gelegenheit zur Dampfbildung gegeben war und also der Druck der Maximaltension entsprach.

Wir wollen das mit dieser Einschränkung erhaltene Gesamtbild entwickeln, indem wir vom bekannten festen Monochlorjod, JCl, ausgehen. Dasselbe schmilzt bei 27°2 und so sei Schmelzpunkt und Zusammensetzung graphisch aufgetragen in einer Fig. 32 (a. f. S.), wo nach atomistischen Verhältnissen auf der Vertikalen ausgemessen wird und also der betreffende Punkt halbwegs zwischen der Chlor und Jod allein entsprechenden Horizontalen zu liegen kommt in einer Entfernung nach rechts, die 27°2 entspricht. Dieser Punkt *f* entspricht dann dem Schmelzpunkte des Chlorcalciumhydrats und wie dort verzweigen sich jetzt von *f* aus zwei Kurvenäste, welche sich resp. auf Zusatz von überschüssigem Chlor oder Jod beziehen. Fangen wir mit Zusatz von Jod an, so entsteht die Reihe der durch denselben veran-

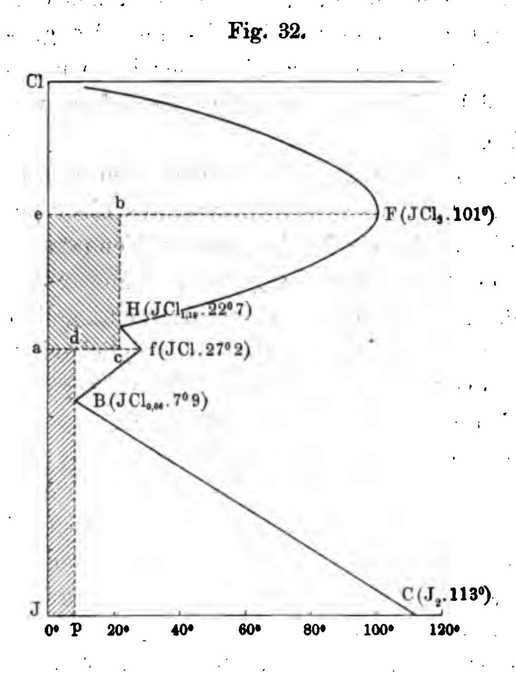
[1]) Stortenbeker, Zeitschr. f. phys. Chem. 3, 11.

lafsten erniedrigten Schmelzpunkte, durch fB dargestellt. Dieselben entsprechen der Formel:

$$t = \frac{0{,}02\, T^2}{W} \quad (T = 273 + 27^\circ 2;\ W = 16{,}42),$$

was darauf hinweist, dass im Gegensatz zum Chlorcalciumhydrat, der zugesetzte Bestandteil Jod als Fremdkörper wirkt, wohl weil beim Schmelzen von Chlorjod keine beträchtliche Dissociation unter Jodabspaltung in der Schmelze eintritt, was auch der Beobachtung entspricht, dass der Dampf wesentlich aus Chlor und Jod im gebundenen Zustande besteht. Diese Linie fB schliefst ab bei eingetretener Sättigung an Jod, wobei der Schmelzpunkt auf 7° 9 gesunken ist und die Zusammensetzung der Lösung $JCl_{0,66}$ entspricht. Diese Flüssigkeit erstarrt dann beim Abkühlen oder vielmehr bei Wärmeentnahme zu einer Mischung von Jod und Chlorjod, indem die Temperatur von 7° 9 bis zum völligen Erstarren inne gehalten wird. In diesen

Fig. 32.



Punkt B stösst nun aber ebenfalls die Schmelzpunktskurve des Jods an, da derselbe durch allmählichen Zusatz von Chlor, resp. Chlorjod, von 113°, dem Schmelzpunkt von reinem Jod, bis 7° 9, dem Schmelzpunkt bei Sättigung von Chlorjod entsprechend, herabsinkt. Diese Linie ist als BC gezeichnet und damit ist das Gesamtbild entwickelt von demjenigen was, von Chlorjod ausgehend, durch Zusatz von Jod verwirklichbar ist.

Gehen wir jetzt wiederum vom Chlorjod, also von f aus, indem jetzt Chlor zugesetzt wird, so bildet sich ebenfalls eine Linie, welche auf Schmelzerniedrigung beim Chlorjod, jetzt durch überschüssiges Chlor, hinweist und entsprechend fH läuft, um schon bei 22°7 in H, durch Sättigung an Trichlorjod (JCl_3) zum Abschluss zu kommen; die Flüssigkeit hat dort eine Zusammensetzung $JCl_{1,19}$ und erstarrt bei Wärmeentnahme völlig zu einer Mischung von JCl und JCl_3 unter Innehalten der Temperatur von 22°7. In H stösst nun aber ebenfalls die Kurve an, welche sich auf Schmelzerniedrigung von JCl_3 durch Zusatz von Jod, resp. Monochlorjod bezieht und in F, beim Schmelzpunkt 101° vom reinen JCl_3 anfängt. Die graphische Darstellung wird dann zum Abschluss gebracht durch die ebenfalls von F ausgehende Kurve für Schmelzerniedrigung bei JCl_3 durch Zusatz von Chlor. Vollständig wurde dann der Versuch in dieser Richtung nicht durchgeführt. Das Resultat wird abhängen von der Form, worin sich bei immer niederer Temperatur und Vermehrung der Chlormenge das Chlor ausscheidet. Findet dies in fester Form statt, so schliefst die Figur nach oben ab, wie unten beim Jod, mit der Schmelzlinie für Chlor; dieselbe fängt in irgend einem Punkte des Kurvenstücks links oberhalb F an, bei gleichzeitiger Anwesenheit von festem Cl_2 und JCl_3; sie verläuft dann rechts nach oben, um beim Schmelzpunkt des reinen Chlors die Chlorachse zu treffen. Da diese Schmelztemperatur bei — 102° liegt, ist das betreffende Kurvenstück in der Figur 32 fortgelassen.

Nachdem also durch die nebenstehende Figur 32 das Gesamtbild der vorliegenden Verhältnisse klargelegt ist, sei jetzt wiederum durch Verteilung in Felder die physikalische Bedeutung der Zeichenebene umschrieben:

Rechts vom Kurvenkomplex $ClFHfBC$ handelt es sich um flüssige Mischungen, deren Zusammensetzung sich kontinuierlich vom reinen Chlor bis zum reinen Jod ändern kann; daneben der Dampf bei Maximaltension; der Kurvenkomplex selber bildet die Grenze, wo sich eben neben der beregten flüssigen Mischung eine feste Substanz auszuscheiden anfängt, und zwar auf $ClFH$

das Trichlorjod, auf *HfB* das Monochlorjod und auf *BC* das Jod.

Links vom Kurvenkomplex schliefslich handelt es sich um Zustände, die als nicht stabil zu bezeichnen sind und unter Bildung zweier Bestandteile zerfallen, entweder in feste Substanzen:

ebca in JCl_3 und JCl
Jpda in J_2 und JCl,

oder in feste Substanz und Lösung:

ClFe und *HFb* in JCl_3 und eine durch resp. *ClF* und *FH* vorgestellte Lösung;

Hfc und *Bfd* in JCl und eine durch resp. *Hf* und *fB* vorgestellte Lösung;

B Cp in J_2 und eine durch *BC* vorgestellte Lösung.

Nur den durch *Cl*, *F*, *f* und *J* gehenden Horizontalen entsprechen offenbar einzelne Körper, resp. Chlor, Trichlorjod, Monochlorjod und Jod.

In Bezug auf die Zahl der nebeneinander vorhandenen Komplexe (Phasen) läfst sich folgendes bemerken:

1. Das Feld rechts von dem Grenzliniensystem entspricht deren zwei, einer Flüssigkeit und einem Dampf.

2. Das Grenzliniensystem drei, indem sich da ein fester Körper als dritter Komplex ausscheidet.

3. Die Schnittpunkte zweier Grenzlinien entsprechen deren vier, da die beiden, den einzelnen Linien entsprechenden festen Substanzen dort nebeneinander bestehen.

Von dieser Seite betrachtet, sind *H* und *B* als Quadrupelpunkte aufzufassen, wo resp. nebeneinander bestehen:

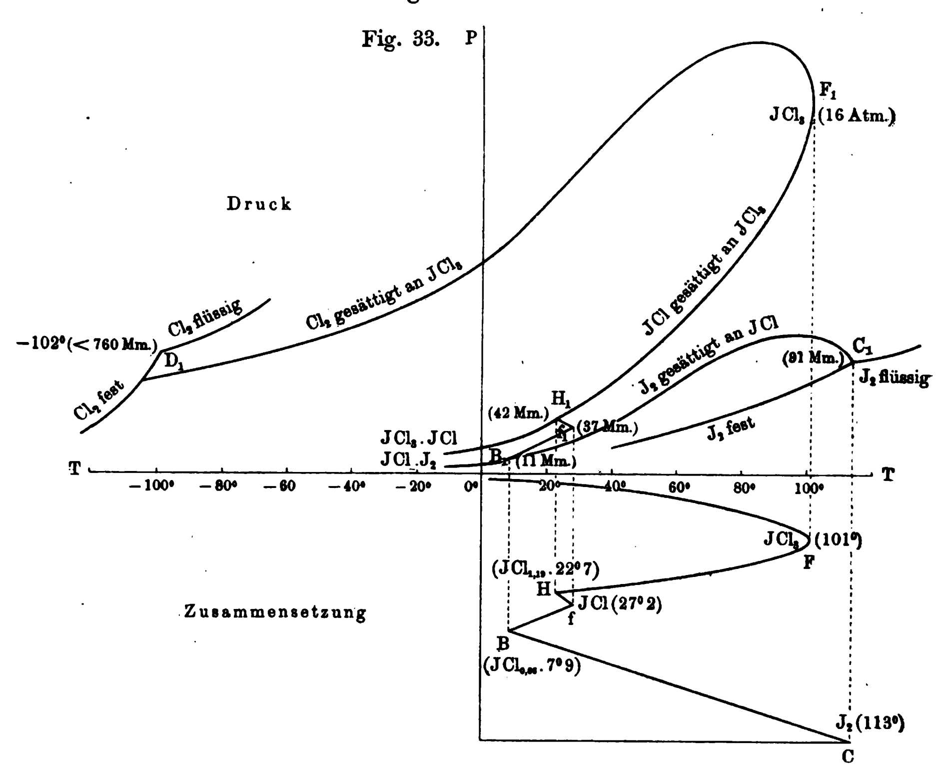
in *H*: Dampf, Flüssigkeit $JCl_{1,19}$, JCl_3 und JCl;
„ *B*: „ „ $JCl_{0,66}$, J_2 „ „

Das Obige ist jetzt noch dahin zu vervollständigen, dafs auch der immer als anwesend vorausgesetzte Dampf mit zu berücksichtigen ist. Bei den früher behandelten Hydraten lag in dieser Beziehung ein einfacher Fall vor, da der Dampf nur einen der Bestandteile, und zwar das Wasser, enthielt und also eine ein-

fache Tensionsbestimmung ausreichte. Hier liegt die Sache anders, da Chlor und Jod beide im Dampf vorhanden sind, zum Teil auch gebunden; der Tensionsbestimmung ist also auch die Analyse beizufügen; beide Resultate seien nacheinander erwähnt:

Einen Überblick über die Tensionsverhältnisse erhält man, indem die die Hauptdaten enthaltende Fig. 33 im Licht der früher betonten Gesetzmäſsigkeit betrachtet wird.

Fig. 33.



Die Hauptdaten beziehen sich auf die auch in der Fig. 32 durch entsprechende Buchstaben dargestellten Temperaturen, wobei Schmelzerscheinungen eintreten:

D_1 —	Schmelzpunkt von Cl_2 (—102°) :	Druck	11 Atm.
F_1 —	„ „ JCl_3 (101°) :	„	16 „
H_1 —	„ „ JCl_3,JCl(22°7) :	„	42 mm
f_1 —	„ „ JCl (27°2) :	„	37 „

B_1 — Schmelzpunkt von JCl, J_2 (7° 9) : Druck 11 mm
C_1 — " " J_2 (113°) : " 91 "

Berücksichtigen wir jetzt, daſs Trichlorjod im geschmolzenen Zustande zum Teil in Chlor und Chlorjod zerfallen ist, was schon daraus hervorgeht, daſs der mit dieser Flüssigkeit im Gleichgewicht befindliche Dampf nur Chlor und wenig Monochlorjod enthält. Die Tensionskurve, wovon F_1 einen Punkt bildet, entspricht dann ganz der in Fig. 31 (S. 64) abgebildeten Tensionskurve des Chlorcalciumhydrats $A_1 M_1 F_1 H_1$; zunächst die vertikale Tangente in F_1, dann das Kurvenstück links oberhalb F_1, das sich bei sinkender Temperatur auf steigenden Chlorgehalt bezieht und deshalb anfangs Druckzunahme entspricht; dann aber sinkt diese Tension und stöſst die Kurve auf diejenige, welche der Tension für festes Chlor entspricht, OA (Fig. 31). Drittens, das Kurvenstück $F_1 H_1$, worauf bei sinkender Temperatur auch die Chlormenge abnimmt, bis aus der Flüssigkeit in H_1 sich neben dem vorhandenen JCl_3 auch JCl ausscheidet. Links von H_1 tritt dann auch die Tensionskurve von JCl_3 auf, wie beim Chlorcalcium diejenige des Hexahydrats. Der sich bei H_1 anschlieſsende Kurvenkomplex $H_1 f_1 B_1$, der sich auf den Schmelzpunkt von $JCl (f)$ und die Erniedrigung durch resp. $JCl_3 (fH)$ und $J_2 (fB)$ bezieht, würde ganz dem von F_1 ausgehenden Komplex entsprechen, falls auch JCl beim Schmelzen zerfiel. Da das nicht der Fall ist, wird auch die Existenz der vertikalen Tangente zweifelhaft und man hat nunmehr mit zwei verschiedenen Tensionsänderungen zu thun, die resp. von Lösung des JCl_3 und des J_2 in Cl veranlaſst werden. Links von B_1 tritt dann wiederum die Tensionskurve von ClJ auf. Das letzte Kurvenstück $B_1 C_1$ bezieht sich auf steigende Temperatur bei Sättigung von geschmolzenem ClJ an J_2; es schlieſst mit einer vertikalen Tangente beim Schmelzpunkt von Jod ab, wo auch die beiden Tensionskurven für festes und flüssiges Chlor zusammentreffen.

E. Gleichgewichtserscheinungen bei drei Körpern. Physikalische Gleichgewichtserscheinungen.

Hat man mit drei verschiedenen Körpern zu thun und berücksichtigt man, auch falls chemische Einwirkung ausgeschlossen ist, die Möglichkeiten von gegenseitiger Löslichkeit u. s. w., so liegt eine sehr umfassende Aufgabe vor, deren Umfang und deren teilweise Lösung an der Hand eines bestimmten Beispiels zu geben sind.

Es handelt sich dabei um die Untersuchungen von Wright[1]) über aus drei Metallen gebildete Legierungen, welche also wesentlich dem Verhalten von Mischungen dreier Metalle gewidmet waren; gleichzeitig kam jedoch der analoge Fall dreier Flüssigkeiten, Essigsäure, Chloroform und Wasser, in Betracht und eben diese leicht zu verfolgenden Gleichgewichtserscheinungen seien hier eingehender vorgeführt. Am einfachsten liegt die Sache, falls man von dem fast unmischbaren Flüssigkeitspaar Chloroform und Wasser ausgeht und den Einfluſs verfolgt, welchen wachsender Zusatz von Essigsäure ausübt. Es entwickelt sich dann eine allmählich steigende gegenseitige Löslichkeit, wie sie auch durch Temperaturzunahme bewirkt wird. Folgende Daten weisen dies aus:

Zusammensetzung der beiden Schichten bei steigendem Zusatz von Essigsäure bei 18°.

	Schwere Schicht			Leichte Schicht		
	$CHCl_3$	H_2O	$C_2H_4O_2$	$CHCl_3$	H_2O	$C_2H_4O_2$
Nr. 1	67	5	28	18	31	51
„ 2	60	8	32	25	25	50
„ 3	56	10	34	29	23	48

Diese Zunahme der gegenseitigen Löslichkeit schlieſst, wie es auch bei der durch Temperatursteigerung veranlaſsten Erscheinung der Fall ist, mit der völligen Mischbarkeit ab, was bei folgender Zusammensetzung zutrifft:

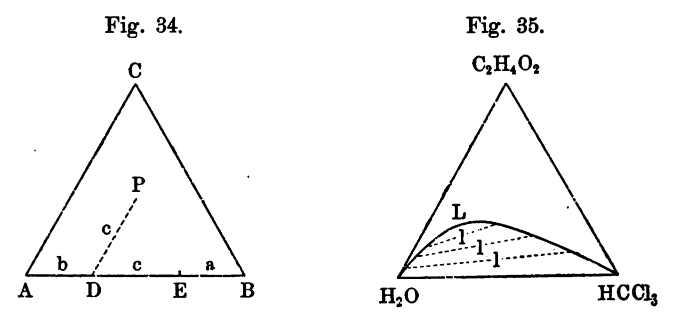
$$42\,CHCl_3 \quad 16\,H_2O \quad 42\,C_2H_4O_2.$$

[1]) Roy. Soc. Proc. 49, 174; 50, 372.

Die graphische Darstellung des so umschriebenen Verhaltens ist mittels eines gleichschenkeligen Dreiecks *ABC* durchgeführt, derart, dafs man sich die Gewichte der vorhandenen Bestandteile, resp. in *A*, *B* und *C* zerlegt denkt, z. B. $CHCl_3$ also 42 in *A*, H_2O also 16 in *B*, $C_2H_4O_2$ also 42 in *C*. Der Schwerpunkt *L* dieses Gewichtskomplexes ist dann als Vorstellung der in Rede stehenden Zusammensetzung benutzt. Die von diesem Punkte vertikal auf *BC*, *AC* und *AB* gezogenen Linien, deren Summe einen konstanten Wert hat, entsprechen dann den in resp. *A*, *B* und *C* gedachten Mengen.

Bedeutend gewinnt die Vorstellungsweise an Durchsichtigkeit, falls man das gleichschenkelige Dreieck in anderer Weise benutzt [1]) und z. B. die Kante *AB*, Fig. 34, in drei Stücken *AD*, *DE* und

Fig. 34. Fig. 35.



EB verteilt, die den resp. Mengen *b*, *c* und *a* von *B*, *C* und *A* entsprechen. Wird jetzt von *D* aus eine Linie *DP* parallel zu *AC* ausgemessen, deren Länge gleich *c* ist, dann giebt *P* in einfacher Weise die betreffende Zusammensetzung an: *AD* ist die Menge vom in *B* gedachten Körper, *DP* diejenige von *C* und die Kantenlänge minus diesen beiden Stücken entspricht der Menge von *A*.

Wird diese Vorstellungsweise auf den obigen Fall angewandt und denkt man sich in *A*, *B* und *C* resp. Wasser, Chloroform und Essigsäure, so entspricht Fig. 35 der ungefähren Sachlage. Die auf H_2O und HCl_3 ruhende Kurve drückt das allmähliche sich Anschliefsen beider Schichten aus, welches durch Zusatz von

---

[1]) Löwenherz, Zeitschr. f. phys. Chem. **13**, 464; Rozeboom, l. c. **15**, 147.

Essigsäure erfolgt. Die Hülfslinien l verbinden die nebeneinander bestehenden Schichten und deren Limite L entspricht der Zusammensetzung, wo völlige Mischbarkeit eintritt.

Es sei schliefslich bemerkt, dafs die obige Vorstellungsweise vollkommen am Platze ist, dort, wo es sich um drei Körper handelt, die einander ziemlich gleichwertig gegenüber stehen. Handelt es sich dagegen, wie in der grofsen Mehrheit von Fällen, um Körper, wovon zwei sich einander ganz anders als dem dritten gegenüber verhalten, z. B. wie zwei Salze und Wasser sich nur in diesem dritten lösen, was schliefslich auch im obigen Falle ziemlich zutrifft, so ist die Benutzung rechtwinkeliger Achsen vorzuziehen. Die Menge der zwei Körper kann dann in irgend einer einfachen Weise, z. B. auf bestimmtes Gewicht des dritten bezogen und dann in bekannter Weise als Ordinate und Abscisse aufgetragen werden.

Einflufs der Temperatur. Nach Wahl einer der vorher beschriebenen Darstellungsweisen ist die Einführung des Temperatureinflusses wohl am geeignetsten graphisch darzustellen, indem man die Temperatur auf eine Achse aufträgt, die senkrecht zur Ebene steht, welche die oben angeführte Zeichnung enthält und durch den Achsenursprung (A, Fig. 34) geht. Bei steigender Temperatur ändert sich dann das besprochene Bild in einfacher Weise, indem durch allmähliche Löslichkeitszunahme schliefslich die völlige Mischbarkeit erreicht wird, welche dann durch die Umzüge des gleichschenkeligen Dreiecks dargestellt wird. Bei abnehmender Temperatur verwickelt sich die Sache, um beim allmählichen Festwerden der drei Körper sich wiederum sehr einfach zu gestalten, wo die im allgemeinen auftretende Nichtmischbarkeit das ganze Problem hinfällig macht.

F. Die chemischen Gleichgewichtserscheinungen bei drei Körpern.

Auch die Untersuchung chemischer Gleichgewichtserscheinungen ist, falls es sich um die gleichzeitige Wirkung dreier Körper handelt, nur vereinzelt systematisch durchgeführt. Das

Hauptgewicht ist dabei auf die Doppelsalze gelegt, wovon wir den Schönit ($K_2SO_2 . MgSO_2 . 6H_2O$) als Beispiel vorführen wollen, während anderseits die etwas verwickelteren Verhältnisse bei den Doppelverbindungen von Eisenchlorid und Salzsäure klarzulegen sind.

1. Der Schönit, $(SO_4)_2MgK_2 . 6H_2O$[1].

Bei Untersuchung dieses Doppelsalzes, dessen Existenzfähigkeit in Berührung mit Lösung durch zwei Umwandlungen, bei resp. —3° und +92° abgeschlossen wird, war die Frage nach Möglichkeit des Auftretens ganz allgemein zu lösen. Sogar geht aus der Untersuchung hervor, was von der Kombination K_2SO_4, $MgSO_4$ und H_2O wird, falls sowohl Mengenverhältnisse als Temperatur verändert werden. Nur einige Einschränkung war bei dieser umfassenden Aufgabe gestellt und zwar, dafs als Druck die Tension der betreffenden Lösung gewählt wurde und die Verhältnisse also liegen, wie sie beim Arbeiten im offenen Gefäfse sich zeigen. Die Temperatur anderseits war abgegrenzt durch die Eisbildung, resp. die kryohydratischen Erscheinungen, wo die Gleichgewichtsverhältnisse einen natürlichen Abschlufs finden; hinauf wurde bis zum Siedepunkt der betreffenden Lösungen die Untersuchung durchgeführt.

Die zwei Umwandlungen des Schönits. Die beiden Umwandlungen, welche die Existenzfähigkeit des Schönits beiderseitig abschliefsen, sind nicht derselben Art. Bei Abkühlung in Berührung mit Wasser nimmt Schönit bei bestimmter Temperatur dasselbe auf und zerfällt in die Einzelsalze. Beim Erwärmen verliert er bei ebenfalls bestimmter Temperatur Krystallwasser, jedoch ohne weiteren Zerfall unter Bildung eines wasserärmeren Hydrats, $(SO_4)MgK_2 . 4H_2O$, das, dem Astrakanit, $(SO_4)_2MgNa_2 . 4H_2O$, in Zusammensetzung entsprechend, als Kaliastrakanit bezeichnet wurde[2]). Folgende Gleichungen bringen die betreffenden Umwandlungen zum Ausdruck:

---

[1]) van der Heide, Zeitschr. f. phys. Chem. **12**, 416. — [2]) Derselbe, Berl. Ber. **26**, 414; Naupert, Wense, l. c. **26**, 873.

(1) $SO_4K_2 + SO_4Mg.7H_2O = (SO_4)_2MgK_2.6H_2O + H_2O$

(2) $(SO_4)_2MgK_2.6H_2O = (SO_4)_2MgK_2.4H_2O + 2H_2O$

Die erste Umwandlung zeigte sich, indem sich bei Krystallisation einer Lösung beider Sulfate im Winter über Nacht eine vollkommen feste, teils aus Eis bestehende Masse ergab, die beim Auftauen die Krystalle von Kalium- und Magnesiumsulfat neben einander zeigte, Schönit war abwesend, bildete sich jedoch allmählich bei Zimmertemperatur unter Aufzehrung der erstgenannten Salze. Um die betreffende, hier vorliegende Temperaturgrenze zu ermitteln, wurde statt der sogenannten dilatometrischen die bei niederer Temperatur bequemere, sogenannte thermometrische Methode benutzt. Etwa 80 g Schönit wurden mit 40 g Wasser gemischt und, unter Umrühren mit Thermometer, in Schnee und Salz abgekühlt; die pro Minute verzeichnete Temperaturabnahme zeigte bei —3° ein Minimum. Nachdem die vollkommen festgewordene Masse, mit Baumwolle umgeben, sich selbst überlassen war, wurde die Temperatursteigerung ermittelt. Wiederum hielt das Thermometer bei —3°. Dies ist also die Temperatur, welche der obigen Umwandlung (1) entspricht. Die zweite Umwandlung zeigte sich dadurch, dafs bei Krystallisation von Lösungen, welche Kalium- und Magnesiumsulfat enthalten, in höherer Temperatur statt des sonst auftretenden Schönits, $(SO_4)_2MgK_2.6H_2O$, ein wasserärmeres Salz, $(SO_4)_2MgK_2.4H_2O$, Kaliastrakanit, auftrat und das Dilatometer zeigte, dafs diese Umwandlung bei 92° stattfand. In Berührung mit Wasser sind also für Schönit die Temperaturen von — 3° und + 92° die äufsersten Existenzgrenzen.

Einblick in das Gesamtverhalten von Magnesiumsulfat, Kaliumsulfat und Wasser. Nach Feststellung der obigen Daten wurde jetzt die mehr allgemeine Frage in Angriff genommen: Was entsteht, falls die beiden Sulfate in wechselndem Verhältnis mit Wasser bei verschiedenen Temperaturen zusammengebracht werden? Es läfst sich dann noch eine weitere Umwandlungstemperatur voraussehen, die aus einer genaueren Betrachtung der bei 92° vor sich gehenden Spaltung des Schönits hervorgeht. Die gemachte Analyse der bei 92° an dem sich umwandelnden Schönit gesättigten Lösung ergab auf 100 Lösung:

$$17{,}6\,K_2SO_4 \quad \text{und} \quad 18{,}7\,MgSO_4,$$

d. i. in Molekülen:

$$100\,H_2O + 2{,}9\,K_2SO_4 + 4{,}4\,MgSO_4.$$

Die genauere Umwandlungsformel ist also:

$$MgK_2(SO_4)_2\,6\,H_2O = 0{,}89\,MgK_2(SO_4)_2\,4\,H_2O + 0{,}036\,K_2SO_4 + 0{,}024\,(100\,H_2O + 2{,}9\,K_2SO_4 + 4{,}4\,MgSO_4),$$

d. h. es findet Kaliumsulfat-, jedoch nicht Magnesiumsulfat-Ausscheidung statt.

Damit ist aber gleichzeitig angedeutet, dafs noch eine zweite Umwandlungstemperatur für Schönit aufzuweisen sein mufs, falls er sich in Berührung mit überschüssigem Magnesiumsulfat befindet. Das mit beiden Salzen beschickte Dilatometer zeigte thatsächlich die gesuchte Umwandlung bei 72°. Aber dasselbe Dilatometer zeigte noch eine zweite Umwandlung, die schon bei 47°3 eintrat und davon herrührte, dafs Magnesiumsulfat von Heptahydrat, $MgSO_4 . 7\,H_2O$, in Hexahydrat, $MgSO_2 . 6\,H_2O$, sich verwandelt.

Hiermit sind die Hauptverhältnisse des Schönits klargelegt und lassen sich dessen Existenzbedingungen vorstellen durch ein von vier Umwandlungspunkten umgebenes Feld, dessen genaue Form durch einige Löslichkeitsbestimmungen zu ermitteln ist.

Löslichkeitsbestimmungen. Die obige Bestimmung bei 92°, wo gleichzeitig Sättigung an $(SO_4)_2MgK_2 . 6\,H_2O, (SO_4)_2MgK_2 . 4\,H_2O, K_2SO_4$ vorliegt, ist in den Figuren 36 und 37 als Punkt *H* in der früher beschriebenen Weise aufgetragen (S. 75), derart, dafs $MgSO_4$ durch H_1 als vertikale, K_2SO_4 durch H_2 als horizontale Projektion oberhalb und unterhalb der Temperaturachse vorgestellt sind.

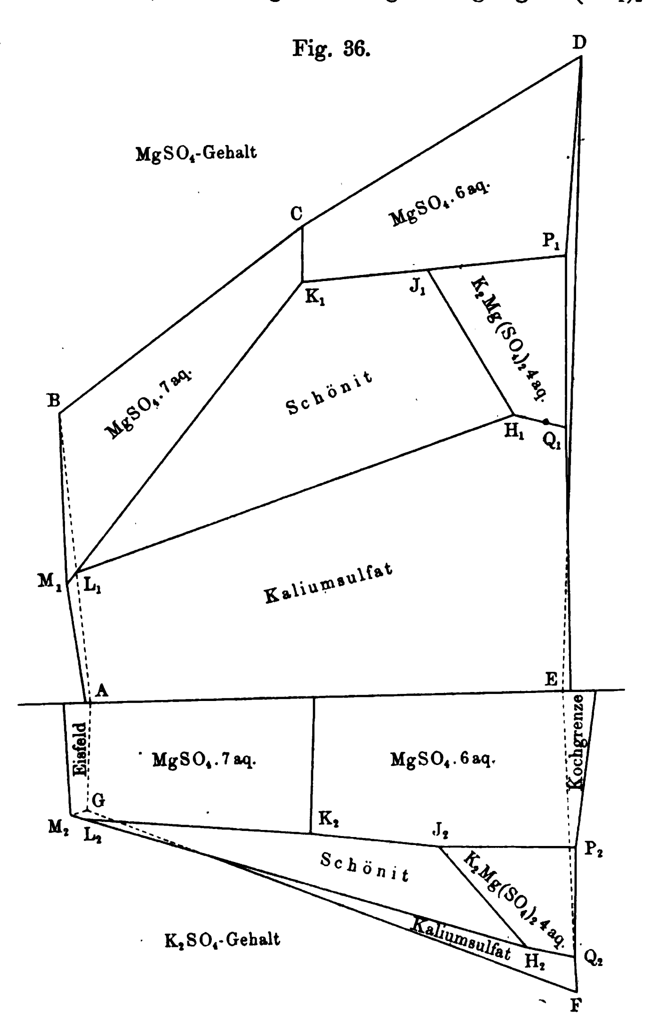
Die zweite Temperatur 72°, wo Umwandlung des Schönits bei Anwesenheit von Magnesiumsulfathexahydrat vorliegt, entspricht also Sättigung an $(SO_4)_2MgK_2 . 6\,H_2O, (SO_4)_2MgK_2 . 4\,H_2O$ und $MgSO_4 . 6\,H_2O$. Das Resultat der Löslichkeitsbestimmung war auf 100 Lösung:

$$10{,}7\,K_2SO_4 \qquad 29\,MgSO_4.$$

Dies Resultat ist durch Punkt J_1 gegeben.

Die dritte Umwandlungstemperatur 47° 3, wo Umwandlung von Magnesiumsulfatheptahydrat in Hexahydrat bei Anwesenheit von Schönit auftritt, und also gleichzeitige Sättigung an $(SO_4)_2MgK_2$

Fig. 36.



$.6 H_2O, SO_4Mg.7 H_2O$ und $SO_4Mg.6 H_2O$ vorliegt, ergab folgendes Resultat bei der Löslichkeitsbestimmung:

$9{,}9 K_2SO_4$ $27{,}9 MgSO_4$ (Punkt K_1).

Schliefslich der Zerfall des Schönits in die Einzelsulfate bei — 3°, wo also eine Lösung, gleichzeitig an $(SO_4)_2MgK_2 . 6 H_2O$, K_2SO_4 und $MgSO_4 . 7 H_2O$ gesättigt, möglich ist. Resultat:

7,45 K_2SO_4 8,5 $MgSO_4$ (Punkt *L*).

Das Schönitfeld ist hiermit durch Verbindung der Punkte *L*, *K*, *J*, *H* gegeben. Es bezieht sich dann:

H	auf	Sättigung	an	$(SO_4)_2MgK_2 . 6 H_2O$,	$(SO_4)_2MgK_2 . 4 H_2O$,	K_2SO_4
HJ	„	„	„	„	„	—
J	„	„	„	„	„	$MgSO_4 . 6H_2O$
JK	„	„	„	„	—	„
K	„	„	„	„	$SO_4Mg . 7 H_2O$,	„
KL	„	„	„	„	„	—
L	„	„	„	„	„	K_2SO_4
LH	„	„	„	„	—	„
HJKL	„	„	„	„	—	—

Die betreffenden Linien gehen nach Etard[1]), falls die Löslichkeit, wie hier, auf 100 Teile der Lösung bezogen wird, ziemlich gerade; während die von — 3° bis 92° sich ausdehnende Kurve, auf Sättigung an Schönit und Kaliumsulfat bezüglich, durch folgende von Precht und Wittgen[2]) herrührende Bestimmungen genau gegeben ist:

Temp.	K_2SO_4	$MgSO_4$	Temp.	K_2SO_4	$MgSO_4$
10°	9,4	9,8	60°	15,2	16,3
20°	10,9	10,8	70°	15,6	16,8
30°	12,4	11,8	80°	16	17,1
40°	13,8	13,1	80°	16,6	18,1
50°	14,7	14,8	90°	17,2	18,2

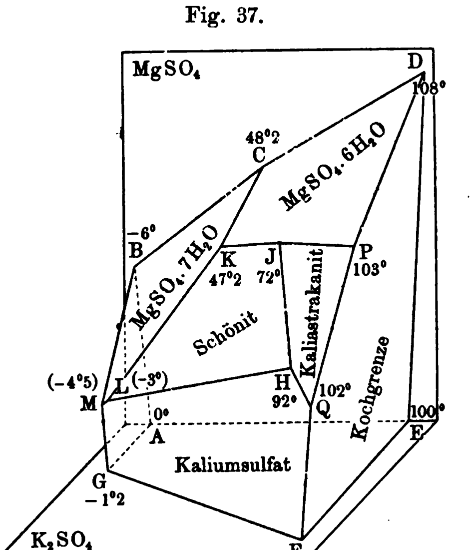
Umgebung des Schönitfeldes. Nachdem hiermit die allseitige Umgrenzung des Schönitfeldes festgestellt ist, handelt es sich um weitere Durchführung und Angabe desjenigen, woran sich das Hauptfeld anschliefst. Unterhalb *LH* (Fig. 37), welche Linie der Sättigung an Schönit und Kaliumsulfat entspricht, liegt dann das auf Sättigung an Kaliumsulfat bezügliche Feld, das unter fortwährender Abnahme des Magnesiumsulfatgehalts in die Löslichkeitslinie für reines Kaliumsulfat abschliefst, welche auf der horizontalen Projektionsebene in *GF* fällt.

---

[1]) Compt. rend. **98**, 993, 1276, 1432. — [2]) Berl. Ber. **15**, 1671.

Oberhalb *LKJ* liegt entsprechend das Feld für Sättigung an Magnesiumsulfat, das auf der vertikalen Projektionsebene in der Löslichkeitslinie für reines Magnesiumsulfat *BD* abschliefst. Nur ist hier noch die Umwandlung von Hepta- in Hexahydrat zu berücksichtigen, welche für reines Salz bei 48° stattfindet und Punkt *C* entspricht. Dieser Punkt ist dann mit *K* zu verbinden durch eine Linie, welche die Sättigung an beiden Hydraten anweist und das Magnesiumsulfatfeld in eine für Hepta- und eine für Hexahydrat bezügliche Hälfte teilt.

Fig. 37.



Die graphische Darstellung erhält nun eine allseitige Abrundung, indem noch die Abschliefsung, links durch das Eisfeld, rechts durch die Kochgrenze, beigefügt wird.

Das Eisfeld ist durch drei Bestimmungen gegeben:

1. Kryohydratische Temperatur von Magnesiumsulfat — 6° (Guthrie), in der Figur durch *B* bezeichnet.

2. Kryohydratische Temperatur von Kaliumsulfat — 1° 2, in der Figur durch *G* bezeichnet.

3. Kryohydratische Temperatur von der Mischung der beiden Sulfate — 4° 5.

Welcher Zusammensetzung der Lösung die letztere Temperatur entspricht, ergiebt sich unter Anwendung von Meyerhoffers Regel, wonach bei einer Umwandlung die Löslichkeitskurve für das am Boden verbleibende Salz ohne wesentliche Richtungsänderung durchgeht. Der Kaliumsulfatgehalt, der bei — 4° 2 an beiden Sulfaten gesättigten Lösung, ergiebt sich also beim Durchziehen

der auf K_2SO_4-Gehalt bezüglichen Linie für Sättigung an K_2SO_4 und $MgK_2(SO_4)_2 . 6H_2O$ (H_2L_2 in der horizontalen Projektion). Ebeno ergiebt sich der $MgSO_4$-Gehalt beim Durchziehen von K_1L_1 in der vertikalen Projektion und der Punkt M stellt also bei der kryohydratischen Temperatur der Salzmischung die Zusammensetzung der Lösung vor. Das Eisfeld ist somit eine durch B, M, G und A (Gefrierpunkt des Wassers) gehende, fast vertikale Ebene, deren Grenzränder und Punkte folgende Bedeutung haben:

- A — Gefrierpunkt des reinen Wassers (0°);
- AB — „ der Lösungen von Magnesiumsulfat;
- B — Kryohydratischer Punkt der Magnesiumsulfatlösung (— 6°);
- AG — Gefrierpunkt der Lösungen von Kaliumsulfat;
- G — Kryohydratischer Punkt der Kaliumsulfatlösung (—1° 2);
- BM — Gefrierpunkt der Lösungen, welche an Magnesiumsulfat gesättigt sind, mit steigendem Gehalt an Kaliumsulfat;
- M — Kryohydratischer Punkt von Magnesiumsulfat und Kaliumsulfat (—4° 5);
- GM — Gefrierpunkt der Lösungen, welche an Kaliumsulfat gesättigt sind, mit steigendem Gehalt an Magnesiumsulfat, bis auch darin in M Sättigung vorliegt.

Schliefslich noch die Kochgrenze:

Einerseits hat man da in der vertikalen Projektionsebene mit dem Siedepunkt der gesättigten Magnesiumsulfatlösung zu thun, bei 108° in D, anderseits in der horizontalen Projektionsebene mit dem Siedepunkt der gesättigten Kaliumsulfatlösung, bei 102° in F.

Drittens hat man den Siedepunkt des reinen Wassers in E.

Zwischen den beiden, Magnesium- und Kaliumsulfat, hat man nun aber, durch die Bildung von Kaliastrakanit, die Kombinationen:

Magnesiumsulfat und Kaliastrakanit,
Kaliumsulfat " "

denen beiden ein Siedepunkt zukommt, resp. 103 und 102°.

Was ist nun aber die Zusammensetzung der diesbezüglichen Lösungen? Zwei Löslichkeitsbestimmungen sind dazu beigefügt um den Lauf zu bestimmen, einerseits der Kurve *KJ*, anderseits der Kurve *LH*, rechts von der Grenze zwischen Schönit und Kaliastrakanit, *HJ*. Diese Kurven beziehen sich also auf Sättigung an Kaliastrakanit und resp. Magnesium- und Kaliumsulfat.

Sättigung an Kaliastrakanit und Magnesiumsulfat, auf 100 Lösung:

85° 10,8 K_2SO_4 29,4 $MgSO_4$,

Sättigung an Kaliastrakanit und Kaliumsulfat auf 100 Lösung:

98° 18 K_2SO_4 18,5 $MgSO_4$.

Hierdurch war das Einbringen der resp. Linien *JP* und *HQ* nötig, die bis resp. 103° (*P*) und 102° (*Q*) durchgezogen sind.

Von der Kochgrenze sind hiermit die wesentlichen Punkte und Ständer gegeben:

E — Siedepunkt des Wassers (100°);
ED — " der Magnesiumsulfatlösungen;
D — Siedepunkt der gesättigten Magnesiumsulfatlösung (108°);
DP — Siedepunkt der an Magnesiumsulfat gesättigten Lösungen bei steigendem Gehalt an Kaliumsulfat;
P — Siedepunkt der an Magnesiumsulfat und Kaliastrakanit gesättigten Lösung (103°);
PQ — Siedepunkt der an Kaliastrakanit gesättigten Lösungen;
Q — Siedepunkt der an Kaliastrakanit und Kaliumsulfat gesättigten Lösung (102°);
QF — Siedepunkt der an Kaliumsulfat gesättigten Lösungen bei abnehmendem Gehalt an Magnesiumsulfat;
F — Siedepunkt der an Kaliumsulfat gesättigten Lösung; (102°);
FE — Siedepunkt der Kaliumsulfatlösungen.

Die durch diese Punkte und Linien gehende Ebene bildet dann die Kochgrenze sämtlicher nicht gesättigter Lösungen und schliefst das Gebilde rechts ab.

Ein Paar sehr hübsche Bestätigungen des Meyerhofferschen Satzes, wonach bei Umwandlung die Löslichkeitskurve den scharfen Knick zeigt für den sich am Boden verwandelnden Bestandteil, nicht für dasjenige, das dort anwesend bleibt:

In K ändert sich Magnesiumsulfat von Hepta- in Hexahydrat, während Kaliumsulfat als Schönit ungeändert bestehen bleibt; entsprechend zeigt die Magnesiumsulfatlinie $L_1 K_1 J_1$ den scharfen Knick, die Kaliumsulfatlinie $L_2 K_2 J_2$ dagegen kaum etwas.

Ebenso bleibt in H das Kaliumsulfat als solches liegen, während Magnesiumsulfat von Schönit in Astrakanit übergeht; entsprechend zeigt sich hier der Knick nur in $L_1 H_1 Q_1$, nicht in $L_2 H_2 Q_2$.

Weniger auffallend sind die Verhältnisse in J, wo Kaliumsulfat sich von Schönit zu Astrakanit ändert; der zu erwartende gröfsere Knick liegt thatsächlich im Kaliumsulfatfeld, ist da aber klein, so dafs erst aus dem Zahlenvergleich der erwartete Thatbestand sich herausstellt:

Temperatur	K_2SO_4	Zunahme pro 1°	SO_4Mg	Zunahme pro 1°
47° 2	9,9		27,9	
72°	10,7	0,03	29	0,04
85°	10,8	0,007	29,4	0,03

2. Die Gleichgewichte zwischen Eisenchlorid, Salzsäure und Wasser[1]).

Der Unterschied zwischen den hier vorliegenden Gleichgewichtsverhältnissen und denjenigen, welche im vorigen Falle beschrieben wurden, dabei auch das eigentümliche Interesse der Sachlage hier, rührt daher, dafs hier die merkwürdigen Möglichkeiten vorliegen, welche Folge der völligen Schmelzbarkeit sind. Schon an Chlorcalcium wurde dies (S. 62) nachgewiesen. Hier

---

[1]) Roozeboom und Schreinemakers Zeitschr. f. phys. Chem. 15, 588.

handelt es sich um ähnliches im mehr verwickelten Fall des dreifachen Komplexes. Davon ausgehend, ist es angemessen, zunächst die paarweisen Combinationen zu nehmen; oben waren dies

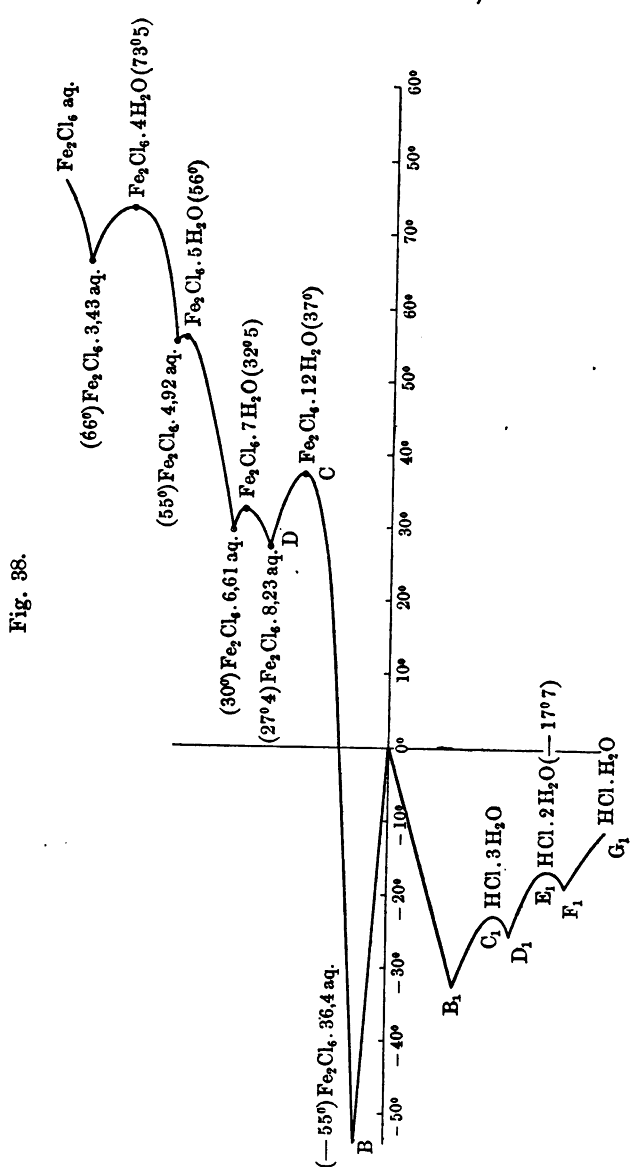


Fig. 38.

Wasser und Kaliumsulfat einerseits, Wasser und Magnesiumsulfat anderseits; hier sind es einerseits Wasser und Eisenchlorid, anderseits Wasser und Salzsäure.

Stellen wir die Gleichgewichtsverhältnisse zwischen Wasser und Eisenchlorid in Fig. 38 (a. v. S.), obere Hälfte, graphisch vor als Löslichkeitskurve des Eisenchlorids; dieselbe besteht aus den fünf Stücken, welche resp. auf $Fe_2Cl_6 . 12 H_2O$, $Fe_2Cl_6 . 7 H_2O$, $Fe_2Cl_6 . 5 H_2O$, $Fe_2Cl_6 . 4 H_2O$ und Fe_2Cl_6 Anhydrid sich beziehen. Jedes Stück besteht aus zwei rückwärts verlaufenden Kurvenästen, deren gemeinsamer Punkt mit vertikaler Tangente dem Schmelzpunkt entspricht, resp. einer Zusammensetzung der Lösung, welche derjenigen des Hydrats gleich ist.

Die Löslichkeit der bei niederen Temperaturen bestehenden Salzsäurehydrate wollen wir in derselben Fig. 38 nach unten ausmessen. Wir können da auch vom selben Punkt 0° für reines Wasser ausgehen, und kommen dann, der Kurve entlang, welche die Gefrierpunkte der Lösungen von Salzsäure darstellt, auf die kryohydratische Temperatur[1]) des Hydrates $HCl . 3 H_2O$ in *B'*, dann auf die Lösung dieses Hydrates *B' C' D'*, welche in *C'* der Zusammensetzung des festen Körpers entspricht[2]) und schliefslich in *D'* durch Ausscheidung von $HCl . 2 H_2O$ zum Abschlufs kommt; dann tritt die Kurve *D' E' F'* für Sättigungen dieses Hydrates auf mit dem Schmelzpunkt in *E'* (—17° 7) und der Ausscheidung von $HCl . H_2O$ in *F'*.

Betrachten wir jetzt die Möglichkeiten, die durch gleichzeitige Anwesenheit von $FeCl_6$, H_2O und HCl gegeben sind. Deren graphische Vorstellung erhält man, indem die obigen Zeichenebenen als Projektionsebenen benutzt werden; diejenige, worin oben das Eisenchlorid aufgetragen wurde, sei als vertikale, die andere, worin das Verhalten der Salzsäure zum Ausdruck kam, sei als horizontale Projektionsebene benutzt; der Raum zwischen beiden entspricht dann demjenigen, was bei gleichzeitiger Anwesenheit von Fe_2Cl_6, HCl und H_2O sich herausstellt.

---

[1]) Nach Pickering (Berl. Ber. **26**, 28) bei — 85°. — [2]) Daselbst bei — 25°.

Das erhaltene Bild sei schrittweise an der Hand der Fig. 39 entwickelt, indem man z. B. von der Kurve *BCD* für die gesättigten Lösungen des $Fe_2Cl_6 . 12H_2O$ ausgeht, und zwar von Punkt *C*, wobei die Lösung eben diese Zusammensetzung bekommt, und es sich also um den Schmelzpunkt dieses Hydrates handelt. Wird Salzsäure zugefügt, so tritt die dadurch veranlaſste Schmelzerniedrigung ein, deren Ausdruck eine durch *C* gehende Horizontale *CP* ist, welche der Temperaturerniedrigung entsprechend, nach links verläuft. Eine entsprechende Linie wird von jedem Punkte der Kurve *BCD* als Vorstellung der auf der durch HCl-Zusatz erfolgten Schmelzerniedrigung entstehen und so bildet sich eine gewölbte, etwa schuhförmige Fläche aus, die in *BCD* auf der Vertikalebene ruht und sich von da aus nach vorn links allmählich erhebt. Graphisch kommt die betreffende Form zum besseren Ausdruck, falls man den sich auf eine bestimmte Temperatur *t* beziehenden Durchschnitt konstruiert, indem die senkrecht zur Temperaturachse gehende Ebene aufgetragen und die durch Schneidung gebildete Kurve *DPB* in Zeichnung gebracht wird.

Fig. 39.

Eine ähnliche gekrümmte Fläche entspricht nun jeder Hydratkurve und wo zwei davon zusammentreffen, in einer z. B. von *D* in Fig. 38 ausgehenden Linie, handelt es sich um die Vorstellung der gleichzeitigen Existenz zweier Hydrate $Fe_2Cl_6 . 12H_2O$ und $Fe_2Cl_6 . 7H_2O$ bei allmählich steigender Salzsäuremenge.

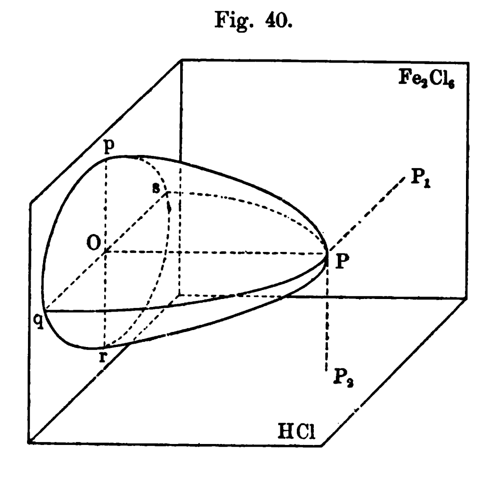
Entsprechende Formen erheben sich auf der Horizontalebene als Vorstellung der durch Eisenchloridzusatz erniedrigten Schmelztemperaturen der Salzsäurehydrate und zu erörtern bleibt nur noch das Auftreten der Punkte, worin die eben beregten Durchschnittslinien zweier Flächen sich treffen können. Nehmen wir

z. B. die auf OB (Fig. 38, S. 85) einerseits, auf OB' anderseits anstofsende Fläche, welche die Eisbildung vorstellt; in O also reines Wasser, OB Lösungen von Eisenchlorid bis zur Sättigung an $Fe_2Cl_6 . 12 H_2O$ in B; OB_1 Lösungen von Salzsäure bis zur Sättigung an $HCl . 3 H_2O$. Von B und B_1 aus gehen dann Kurven, die durch Schneidung mit den auf BCD resp. $B'C'D'$ ruhenden Formen entstanden sind. Die erste Kurve bezieht sich auf die durch HCl bewirkte Erniedrigung der kryohydratischen Temperatur von $Fe_2Cl_6 . 12 H_2O$, die zweite auf die durch Fe_2Cl_6 bewirkte Erniedrigung der kryohydratischen Temperatur von $HCl . 3 H_2O$. Treffen beide Kurven sich, so entsteht ein Schnittpunkt, deutend auf gleichzeitige Anwesenheit von Eis, $Fe_2Cl_6 . 12 H_2O$, $HCl . 3 H_2O$, als Bodenkörper in einer Lösung, die bei Wärmeentnahme eben bei dieser Temperatur zu den oben genannten Körpern erstarrt; mit anderen Worten, es handelt sich um die kryohydratische Temperatur der Mischung von $Fe_2Cl_6 . 12 H_2O$ und $HCl . 3 H_2O$.

Entsprechendes läfst sich über das Auftreten irgend anderer Schnittpunkte aussagen.

Eine gesonderte Behandlung verdienen schliefslich noch die Verbindungen, welche gleichzeitig Fe_2Cl_6, HCl und H_2O enthalten und ebenfalls, wie es mit den Hydraten der Fall war, einen Schmelzpunkt aufweisen, d. h. bei bestimmter Temperatur von völlig fest zu einer klaren Schmelze werden. Es sind dies die Verbindungen $Fe_2Cl_6 . 2 HCl . 4 H_2O$, $Fe_2Cl_6 . 2 HCl . 8 H_2O$ und $Fe_2Cl_6 . 2 HCl . 12 H_2O$; erstere schmilzt bei 45° 7, die zweite bei — 3°, die dritte bei — 6°. Verfolgen wir insbesondere das Verhalten dieser ersten Verbindung

Fig. 40.



und tragen also den Schmelzpunkt durch Projektion in einem Punkte *P* (Fig. 40) auf. Die Fläche, welche das Gesamtverhalten vorstellt, wird dann am leichtesten erhalten, indem zwei Durchschnitte ermittelt werden, mit Ebenen, welche parallel zur Temperaturachse, resp. vertikal und horizontal verlaufen. Erstere stellt dann die Schmelzerniedrigung vor, welche Zusatz oder Entnahme von Fe_2Cl_6 zur Folge hat; letztere ist diejenige, welche durch Zusatz oder Entnahme von 2 HCl erfolgt. Beide Durchschnitte *pPr* und *sPq* stofsen bei *P* in einem scharfen Winkel zusammen, falls die Schmelzung ohne Zerfall vor sich geht und also die entstandene Flüssigkeit als aus $Fe_2Cl_6 . 2HCl . 4H_2O$ Molekülen bestehend gedacht werden kann. *P* bildet dann die Spitze eines Kegels, wovon *pPr* und *sPq* ein paar einander senkrechte Schnitte bilden. Wird dagegen die Schmelzung vom teilweisen Zerfall begleitet, wie es wohl hier stattfindet, so bilden die betreffenden Linien *sP* und *Pq* Teile einer Kurve, die in *P* eine vertikale Tangente hat und das Ganze gleicht etwa einem Stück eines Rotationsellipsoides oder einer Kugel. In beiden Fällen wird das Verhalten bei konstanter Temperatur vorgestellt durch die Linie, welche bei Schneidung mit irgend einer zur Temperaturachse vertikalen Ebene erhalten wird. Dieselbe ist eine geschlossene Kurve und stellt die Löslichkeit vor bei gegebener Temperatur der Verbindung $Fe_2Cl_6 . 2HCl . 4H_2O$; die betreffenden Lösungen haben eine Zusammensetzung, die sich von $F_2Cl_6 . 2HCl . 4H_2O$, welche durch *O* vorgestellt wird, entfernt und zwar in *p* durch Mehrgehalt an F_2Cl_6, in *pq* durch Mehrgehalt an Fe_2Cl_6 und HCl beide, in *q* durch Mehrgehalt an HCl allein, in *qr* durch Mehrgehalt an HCl, aber Mindergehalt an Fe_2Cl_6, in *r* durch letzteren allein u. s. w.

Das Zusammentreffen dieses Flächengebildes mit denjenigen, welche sich auf die früher beregten Hydrate beziehen, entspricht dann dem Auftreten derselben neben der schon vorhandenen Verbindung $Fe_2Cl_6 . 2HCl . 4H_2O$.

G. Gleichgewichtserscheinungen bei vier Körpern.

Diese letzte Kategorie der Gleichgewichtserscheinungen, welche jetzt vorzuführen ist, wurde bis dahin nur ganz vereinzelt systematisch in Untersuchung genommen. Dieselbe beansprucht indessen ein besonderes Interesse, indem sie die Möglichkeit komplizierterer chemischer Vorgänge eröffnet, die dann mit in den Rahmen von derartigen mehr umfassenden Untersuchungen fallen. Indem bei Anwesenheit von einem Körper nur von Umwandlung, bei derjenigen von zwei nur von Spaltung und Bildung, bei derjenigen von drei nur von Verdrängung die Rede sein konnte, liegt jetzt, da die Anwesenheit vierer Körper gegeben ist, die Möglichkeit des doppelten Umtausches nach dem Schema:

$$AB + CD = AC + BD$$

vor und damit wohl diejenige des meist verwickelten der jetzt bekannten Reaktionsvorgänge.

Indessen ist die diesbezügliche Untersuchung erst im Anfangsstadium und läfst sich nur mitteilen, wie die Verhältnisse bei konstanter Temperatur klargelegt sind.

Es handelt sich dann um die Arbeit von Löwenherz[1]), welche die Kenntnis des wechselseitigen Verhaltens vierer Salze, $KCl, MgCl_2, MgSO_4, K_2SO_4$ und Wasser erzielte. Die vier Körper, die hier thatsächlich eine Rolle spielen, können als ein aus vier Komponenten aufgebautes Ganzes betrachtet werden, da z. B. K_2SO_4 nach der Bezeichnung

$$K_2SO_4 = MgSO_4 + 2KCl - MgCl_2$$

entstanden gedacht werden kann aus Magnesiumsulfat und Chlorkalium durch Entnahme eines Magnesiumchloridmoleküls.

Die Verhältnisse bei 25° stellen sich dann folgenderweise dar:

1. Löslichkeit der einzelnen Salze:

A.	KCl	1000 Mol. H_2O,	44	Mol.	K_2Cl_2,
B.	$MgCl_2$	1000 „ „	108	„	$MgCl_2$,
C.	$MgSO_4$	1000 „ „	58	„	$MgSO_4$,
D.	K_2SO_4	1000 „ „	12	„	K_2SO_4.

[1]) Zeitschr. f. phys. Chemie 13, 459.

2. Paarweise Kombination der Salze mit einem gemeinschaftlichen Ion.

KCl und K_2SO_4. Zwei Linien stellen diese Löslichkeitsverhältnisse dar, resp. für Sättigung an KCl bei zunehmendem K_2SO_4-Gehalt und für Sättigung an K_2SO_4 bei zunehmendem KCl-Gehalt. Sie treffen zusammen bei gleichzeitiger Sättigung an beiden Salzen, wobei die Lösung folgender Zusammensetzung entspricht:

E. KCl, K_2SO_4, 1000 Mol. H_2O, 42 Mol. K_2Cl_2, 1,5 Mol. K_2SO_4.

K_2SO_4 und $MgSO_4$. Durch das Auftreten des Doppelsulfats $MgSO_4 . K_2SO_4 . 6H_2O$ (Schönit) treten hier folgende Stadien auf:

Sättigung an K_2SO_4 bei zunehmendem $MgSO_4$-Gehalt bis zur Sättigung an Schönit bei der Zusammensetzung:

F. K_2SO_4, $MgK_2(SO_4)_2 . 6H_2O$,
1000 Mol. H_2O, 16 Mol. K_2SO_4, 22 Mol. $MgSO_4$.

Sättigung an Schönit bei zunehmendem $MgSO_4$-Gehalt bis zur Sättigung an $MgSO_4 . 7H_2O$ bei der Zusammensetzung:

G. $MgK_2(SO_4)_2 . 6H_2O$, $MgSO_4 . 7H_2O$,
1000 Mol. H_2O, 14 Mol. K_2SO_4, 38 Mol. $MgSO_4$.

Schliefslich Sättigung an $MgSO_4 . 7H_2O$ bei abnehmendem K_2SO_4-Gehalt, abschliefsend in der an $MgSO_4$ allein gesättigten Lösung.

$MgSO_4$ und $MgCl_2$. Durch das Auftreten des Magnesiumsulfathexahydrats entstehen hier entsprechend:

H. $MgSO_4 . 7H_2O$, $MgSO_4 . 6H_2O$,
1000 Mol H_2O, 15 Mol. $MgSO_4$, 73 Mol. $MgCl_2$.

I. $MgSO_4 . 6H_2O$, $MgCl_2 . 6H_2O$,
1000 Mol. H_2O, 14 Mol. $MgSO_4$, 104 Mol. $MgCl_2$.

$MgCl_2$ und KCl. Durch das Auftreten des Carnallits entstehen ebenso hier:

J. $MgCl_2 . 6H_2O$, $MgCl_2KCl . 6H_2O$,
1000 Mol. H_2O, 105 Mol. $MgCl_2$, 1 Mol. K_2Cl_2.

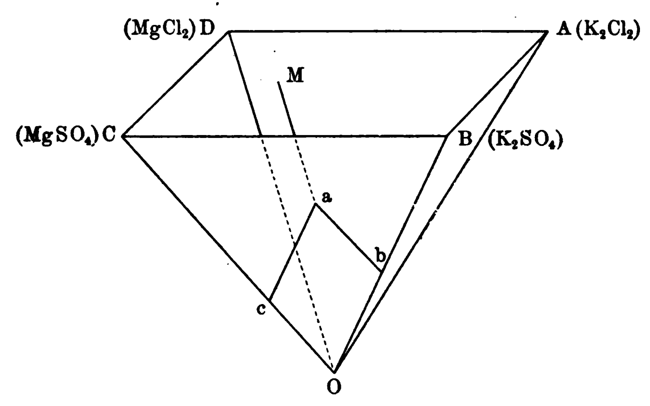
K. $MgCl_2 . KCl . 6H_2O . KCl$,
1000 Mol. H_2O, 99 Mol. $MgCl_2$, 1 Mol. K_2Cl_2.

3. Dreifache Kombinationen.

Während obiges sich demjenigen anschlofs, was früher in Behandlung kam und davon nur Anwendung war in einigen speciellen Fällen, bietet die jetzt vorliegende Aufgabe das wesentlich Neue dieser Abteilung. Sowohl die grundlegende Betrachtung als die graphische Darstellungsweise verdienen deshalb eine eingehende Erörterung.

Der Hauptnachdruck in Bezug auf die Grundlage fällt jetzt auf die Zahl der Bodenkörper, welche notwendig sind, um der Lösung eine bei gegebener Temperatur bestimmte Zusammensetzung zu geben. Bemerken wir dazu, dafs die in Rede stehen-

Fig. 41.



den Lösungen alle durch irgend drei der Salze KCl, $MgCl_2$, $MgSO_4$, K_2SO_4 erhalten werden können. Fangen wir jetzt z. B. mit KCl an, dann hat die Lösung bei gegebener Temperatur bestimmte Zusammensetzung bei Anwesenheit eines Bodenkörpers, des KCl selbst; fügen wir dann K_2SO_4 zu, so tritt wiederum bestimmte Zusammensetzung auf bei Anwesenheit des zweiten Bodenkörpers, hier K_2SO_4; fügen wir schliefslich ein drittes Salz, irgend $MgSO_4$ hinzu, so wechselt wiederum die Concentration, bis sie durch Ausscheidung eines neuen Salzes, hier $K_2SO_4 . MgSO_4 . 6H_2O$, festgelegt wird, also jezt drei Bodenkörper.

Zum selben Schlufs führt auch Gibbs Phasenregel, der bekanntlich aussagt, dafs die Zusammensetzung der sog. Phasen,

d. h. der mechanisch trennbaren Teile, also auch die Zusammensetzung der Lösung eine ganz bestimmte ist, falls die Phasenzahl die Zahl der sog. Stoffe um eins übertrifft. Stoffe sind dann die Bestandteile, welche notwendig und genügend sind, um das betreffende System aufzubauen, hier also drei Salze und Wasser, insgesamt vier. Bei Vorhandensein von fünf Phasen hat also die Lösung eine bestimmte Zusammensetzung; von diesen fünf Phasen ist der über der Lösung befindliche Dampf eine, die Lösung die zweite, also legen drei Bodenkörper die Zusammensetzung der Lösung fest.

Betrachten wir nun in unserem Falle die Möglichkeiten dreier Salzkombinationen, wobei es sich um KCl, K_2SO_4, $MgSO_4 . 7H_2O$, $MgCl_2 . 6H_2O$, dann aber auch um $MgSO_4 . 6H_2O$, $K_2Mg(SO_4)_2 . 6H_2O$, $MgCl_2KCl . 6H_2O$ als Bodenkörper handelt, so wären das im Ganzen nicht weniger als 35 Fälle. Da jedoch z. B. K_2SO_4 und $MgSO_4$ nicht nebeneinander bestehen können, sondern Schönit bilden, da weiter $MgCl_2 . 6H_2O$ mit KCl Carnallit und mit $MgSO_4 . 7H_2O$ Hexahydrat bildet u. s. w., drückt sich die Zahl der Möglichkeiten herab, und thatsächlich zeigten sich nur die folgenden fünf Kombinationen möglich, wobei die Lösungen der darunter angegebenen Zusammensetzung entsprechen:

L. KCl, K_2SO_4, $K_2Mg(SO_4)_2 . 6H_2O$,
1000 H_2O, 46 Cl_2, 11 SO_4, 25 K_2, 32 Mg.

M. KCl, $K_2Mg(SO_4)_2 . 6H_2O$, $MgSO_4 . 7H_2O$,
1000 H_2O, 64 Cl_2, 16 SO_4, 9 K_2, 71 Mg.

N. KCl, $MgSO_4 . 7H_2O$, $MgSO_4 . 6H_2O$,
1000 H_2O, 70 Cl_2, 15 SO_4, 8 K_2, 77 Mg.

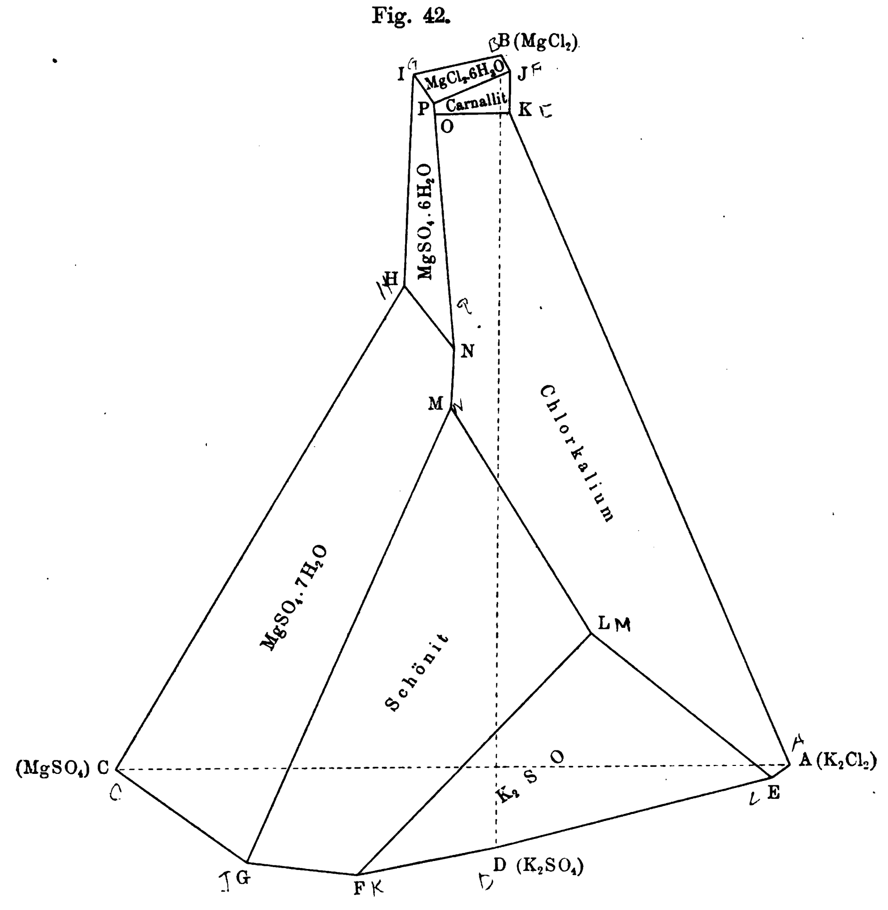
O. KCl, $MgSO_4 . 6H_2O$, $MgKCl_3 . 6H_2O$,
1000 H_2O, 100 Cl_2, 12 SO_4, 2 K_2, 110 Mg.

P. $MgSO_4 . 6H_2O$, $MgKCl_3 . 6H_2O$, $MgCl_2 . 6H_2O$,
1000 H_2O, 101 Cl_2, 12 SO_4, 2 K_2, 111 Mg.

Es handelt sich jetzt darum, sämtliche Versuchsergebnisse graphisch vorzustellen. Geeignet erscheint dazu die Wahl von vier Achsen, die sich schneiden, wie die Kanten eines regelmäfsigen Oktaeders in den Eckpunkten. Die Fig. 41 stellt die-

selben vor. Auf diese vier Achsen ist der Gehalt an resp. K_2SO_4, $MgSO_4$, $MgCl_2$ und KCl derart aufzutragen, dafs die Einheit sich auf entsprechende Mengen, also beim Chlorkalium auf K_2Cl_2 bezieht. Lassen sich doch ohne jede Voraussetzung über die Konstitution der Lösung obige Versuchsresultate durch bestimmten

Fig. 42.

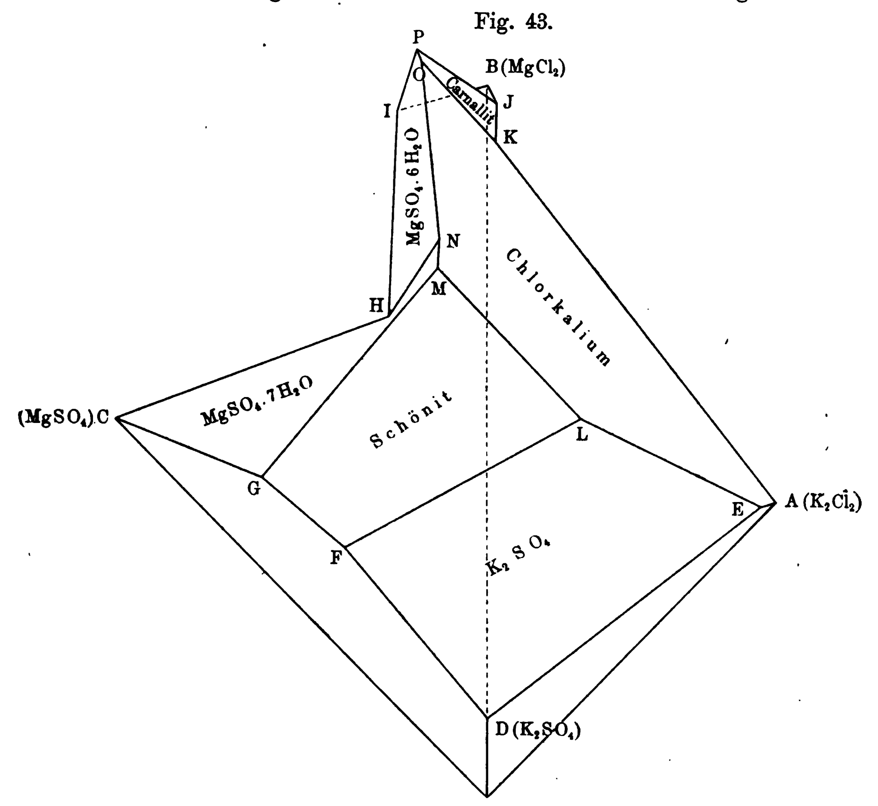


Gehalt an drei der genannten Salze vorstellen, z. B. die oben als *M* erwähnte an Chlorkalium, Schönit und Magnesiumsulfat gesättigte Lösung:

$$1000\,H_2O,\ 64\,Cl_2,\ 16\,SO_4,\ 9\,K_2,\ 71\,Mg = 1000\,H_2O,\ 7\,MgSO_4,\ 9\,K_2SO_4,\ 64\,MgCl_2.$$

Die respektiven Mengen von $MgSO_4$, K_2SO_4 und $MgCl_2$ werden dann resp. auf *OC*, *OB* und *OD* aufgetragen; erstere beide als *Oc* und *Ob* ergeben den Punkt *a* und von dort aus wird parallel *OD* als *aM* die $MgCl_2$-Menge aufgetragen, wodurch *M* die Vorstellung der betreffenden Zusammensetzung wird.

Fig. 43.



Selbstverständlich genügt diese Darstellungsweise der Anforderung, dafs, falls die Zusammensetzung in anderer Weise ausgedrückt wird, z. B. statt $1000 H_2O$, $7 MgSO_4$, $9 K_2SO_4$, $64 MgCl_2$, das entsprechende $1000 H_2O$, $9 K_2Cl_2$, $16 MgSO_4$, $55 MgCl_2$, Punkt *M* in vollkommen derselben Lage gefunden wird.

Tragen wir in dieser Weise sämtliche Versuchsergebnisse ein, so bekommen wir jedes Resultat durch einen Punkt vorgestellt. Die Gesamtheit dieser Punkte ist durch eine hori-

zontale und vertikale Projektion in den Fig. 42 und 43 gegeben, und zwar sind die betreffenden Löslichkeiten folgendermaſsen vorgestellt:

1. Die einfachen Salze in den vier Achsen, also in den Octaederkanten, resp. Punkt *A* bis *D*.

2. Die beim Zusammenbringen gleichjoniger Salze erhaltenen Daten kommen in den durch zwei entsprechende Achsen gehenden Ebenen, also in den Oktaederflächen, resp. Punkt *E* bis *K*.

3. Die an drei Salzen gesättigten Lösungen kommen schlieſslich irgend im Oktaederkörper, resp. *L* bis *P*.

Die bildliche Darstellung ergänzt sich jetzt durch eine Reihe von verbindenden Linien, welche die Löslichkeit an je zwei Salzen darstellen, bei wachsendem Gehalt an einem dritten. So stellt z. B. Punkt *E* die Sättigung an KCl und K_2SO_4 vor, während *L* derselben entspricht unter Mitvorhandensein von Schönit als Bodenkörper. Somit sind *E* und *L* durch eine Linie zu verbinden, welche die Sättigung an KCl und K_2SO_4 unter wachsendem Magnesiumgehalt vorstellt, bis derselbe in *L* zur Ausscheidung von Schönit führt.

Das so zu entwickelnde Liniensystem teilt nun das Ganze in Felder, die Sättigung an einem bestimmten Salze entsprechen:

Sättigung an K_2SO_4: *DELF*.
„ „ Schönit: *GFLM*.
„ „ $MgSO_4 . 7H_2O$: *GCHNM*.
„ „ $MgSO_4 . 6H_2O$: *HNOPI*.
„ „ $MgCl_2 . 6H_2O$: *BIPJ*.
„ „ $MgKCl_3 . 6H_2O$: *JPOK*.
„ „ KCl: *AELMNOK*.

Die verbindenden Linien entsprechen dann Sättigung an den beiden Salzen, worauf die in diesen Linien zusammenstoſsenden Felder sich beziehen, während die Punkte ebenfalls Sättigung an den zu den drei betreffenden Feldern gehörigen Salzen entsprechen.

Der Raum zwischen Oktaederflächen und dem beschriebenen Gebilde entspricht dann den ungesättigten Lösungen; derjenige auſserhalb dieses Gebildes den übersättigten Lösungen.

§. 2. Das chemische Gleichgewicht vom molekularmechanischen Standpunkte.

In der vorhergehenden Abteilung, welche S. 5 durch die Umschreibung „das chemische Gleichgewicht in seiner äufseren Erscheinung“ charakterisiert wurde, handelte es sich vom chemischen Standpunkte um die Bestimmung von Mengenverhältnissen, und vom physikalischen Standpunkte um diejenige von Temperatur und Druck, etwa auch vom Volumen.

Jetzt gilt es weiter zu gehen, speciell in chemischer Hinsicht, und sich die Frage vorzulegen, ob durch dieses Weitergehen die Einsicht in die Gesetze, welche das Gleichgewicht beherrschen, gefördert wird.

Handelt es sich um einfache Körper, so kommt das Weitergehen hinaus auf die Bestimmung von Molekulargröfse, Konstitution, Konfiguration, was also in den zweiten Teil „die chemische Statik“ hineingehört. Hier richtet sich das Hauptinteresse auf die eingehende Kenntnis der homogenen Mischungen, Gasmischungen und Lösungen, welche mitunter allein bei Gleichgewichtserscheinungen eine Rolle spielen können.

Vom rein thermodynamischen Standpunkte könnte man geneigt sein, sich mit der empirischen Zusammensetzung einer derartigen homogenen Mischung zu begnügen, da bei gegebenen Umständen, z. B. von Temperatur und Druck, im Gleichgewichtszustande nur eine einzige bestimmte Stoffanordnung herrscht, welche durch die quantitative Zusammensetzung bedingt ist. Wie jedoch aus dem Nachfolgenden hervorgehen wird, lassen sich, fufsend auf molekularen und atomistischen Vorstellungen, Gesetzmäfsigkeiten entwickeln, die durch die Erfahrung bestätigt werden und dennoch auf rein thermodynamischem Wege bis dahin nicht zu erhalten sind. Anderseits hat man öfters mit Zuständen von scheinbarem Gleichgewicht zu thun, die thatsächlich sich so lange aufrecht erhalten, dafs sie bei der Frage nach dem schliefslich eintretenden Endzustande in erster Linie zu berücksichtigen sind. Eben dadurch können auch homogene Mischungen von gleicher

Zusammensetzung eine anscheinend konstante und dennoch verschiedene Zusammensetzung haben. Man denke z. B. an zwei gleich starke Lösungen von Links- und Rechtsweinsäure. Dieselben halten sich thatsächlich längere Zeit aufrecht, als handelte es sich um eine Gleichgewichtslage; Gleichgewichtsbestimmungen, Feststellung z. B. der Avidität, lassen sich damit ausführen, wiewohl schliefslich die eigentliche Gleichgewichtslage wohl bei der inaktiven Mischung zu finden ist, worin dann auch, durch Beschleunigung vermittelst Hitze, die Weinsäure sich verwandelt.

Da das Hauptinteresse also durch die in homogenen Mischungen auftretenden Gleichgewichtsverhältnisse in Anspruch genommen wird, ist auch das sogenannte homogene Gleichgewicht in erster Linie zu berücksichtigen. Das dort Gewonnene wird dann aber auf die heterogenen Gleichgewichte anzuwenden sein, während drittens die allgemeinen Schlufsfolgerungen und der Anschlufs an früher erörterte Gesetzmäfsigkeiten zu behandeln sind. Die Einteilung ist dem entsprechend folgende:

A. Das homogene Gleichgewicht.

B. Das heterogene Gleichgewicht.

C. Allgemeine Schlufsfolgerungen. Anschlufs an die früheren Gesetzmäfsigkeiten und Erweiterung derselben.

A. Das homogene Gleichgewicht.

1. Verhältnisse bei konstanter Temperatur.

a. Gleichgewicht in Gasen, theoretisch erörtert. Die Gesetzmäfsigkeiten, welche für die Gleichgewichtserscheinungen bei Gasgemischen zu erwarten sind, lassen sich theoretisch nur für den Idealfall äufserster Verdünnung entwickeln.

Die so erhaltene Beziehung wurde im wesentlichen schon durch Guldberg und Waage[1]) formuliert. Bei der betreffenden Darlegung wurde die sogenannte aktive Masse, d. h. die Menge eines Körpers in der Volumeneinheit, als mafsgebend für den Einflufs auf den Gleichgewichtszustand betrachtet, und, galt es z. B. das Esterifikationsgleichgewicht:

---

1) Études sur les affinités chimiques. Christiania 1867.

Alkohol + Säure ⇄ Ester + Wasser,

so wurde die Wirkung der ersten beiden Körper durch

$$k_1 \, M_a \, M_s$$

vorgestellt, worin M_a und M_s die resp. aktiven Massen von Alkohol und Säure, k_1 eine Affinitätskonstante bedeuten. Die von Ester und Wasser ausgehende Gegenwirkung war entsprechend:

$$k_2 \, M_e \, M_w$$

und die Gleichgewichtsbedingung wird:

$$k_1 M_a M_s = k_2 M_e M_w.$$

Wir finden in der neueren Entwickelung der betreffenden Gesetze diese aktive Masse als Konzentration zurück; nur ist die Herleitung der obigen Grundgleichung eine andere und erlaubt dabei nur deren Anwendung für den Fall äufserster Verdünnung.

Diese Herleitung läfst sich auf zwei verschiedenen Wegen geben, und zwar auf kinetischem und thermodynamischem.

Bei der Ableitung aus kinetischen Gründen[1]) wird das Gleichgewicht als Folge von zwei mit gleicher Geschwindigkeit vor sich gehenden entgegengesetzten Reaktionen aufgefafst. Die betreffende Geschwindigkeit, resp. der auf die Volumeneinheit ($Mr \frac{3}{-}$) bezogene Umwandlungsbetrag ist der in dieser Volumeneinheit vorhandenen Menge (z. B. in Kilogrammmolekülen ausgedrückt), d. h. der Konzentration des sich umwandelnden Körpers proportional, falls dessen Moleküle sich an und für sich umwandeln (unimolekulare Umwandlung). Sind jedoch gegenseitige Wirkungen zur Vollziehung der Reaktion notwendig, so ist die Umwandlungsgeschwindigkeit unter gegebenen Umständen (von Temperatur u. s. w.) der Zahl von Zusammenstöfsen der zur Umwandlung notwendigen Moleküle proportional. Diese Zahl ist bei genügender Verdünnung den beiden betreffenden Konzentrationen proportional, und so ist im obigen Falle die Esterbildungsgeschwindigkeit $\frac{d.C_e}{d.t}$ durch die folgende Gleichung bedingt:

$$\frac{d.C_e}{d.t} = k_1 \, C_a \, C_s,$$

[1]) van't Hoff, Berl. Ber. 1877, S. 669.

worin k_1 jetzt eine Geschwindigkeitskonstante ist, welche andeutet, wie viel Ester sich in der Volumeneinheit bei Konzentrationen eins in der Zeiteinheit bildet. Ebenso haben wir für die Geschwindigkeit der Esterumwandlung:

$$-\frac{d.C_e}{d.t} = k_2\, C_e\, C_w$$

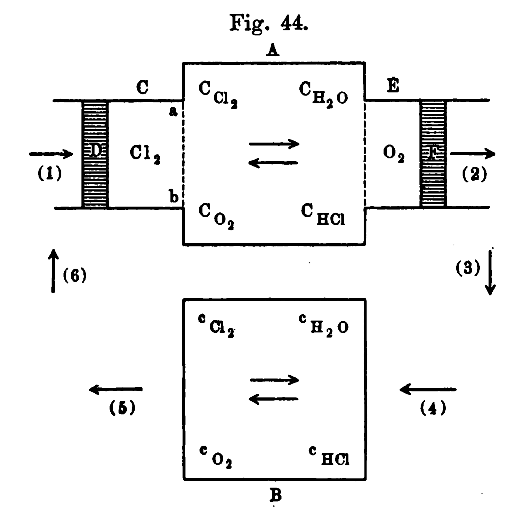
und somit als Gleichgewichtsbedingung:

$$k_1\, C_a\, C_s = k_2\, C_e\, C_w.$$

Auf thermodynamischer Grundlage schliefslich entwickelt sich ein entsprechender Ausdruck, den wir z. B. durch folgenden Kreisprozefs erhalten können.

Wir denken uns das Gleichgewicht, welches sich bei hoher Temperatur zwischen Chlor und Wasserdampf einerseits, Salz-

Fig. 44.



säure und Sauerstoff anderseits einstellt, falls z. B. die erstgenannte Mischung genügend lange im abgeschlossenen Raume erhitzt wird[1]). Das entsprechende Gleichgewichtssymbol ist:

$$2\,Cl_2 + 2\,H_2O \rightleftarrows 4\,ClH + O_2.$$

In zwei Räumlichkeiten *A* und *B*, Fig. 44, sind bei gleicher Temperatur die obigen Gasmischungen vorhanden, in beiden hat

[1]) Hautefeuille, Compt. rend. 109, 641; Le Chatelier, l. c. 664.

sich das Gleichgewicht eingestellt, aber die Mengen- oder Volumenverhältnisse sind verschieden, und so sind es auch die Konzentrationen; wir bezeichnen dieselben durch:

$$C_{Cl_2},\quad C_{H_2O},\quad C_{O_2},\quad C_{HCl} \text{ in } A$$
$$c_{Cl_2},\quad c_{H_2O},\quad c_{O_2},\quad c_{HCl} \text{ in } B.$$

Der reversibele Kreisprozefs, der jetzt durchzuführen ist, besteht in der Verwandlung und Rückverwandlung der im Gleichgewichtssymbol funktionierenden Mengen, also $2\,Cl_2$ und $2\,H_2O$ in Kilogrammmolekülen. Derselbe liefse sich verwirklichen durch den Cylinder C und den Kolben D, der, vermittelst einer nur für Chlor durchlässigen Wand ab, das Gas in A einführt; ebenso tritt Wasserdampf ein, während gleichzeitig und in entsprechender Weise etwa durch den Cylinder und den Kolben E und F Sauerstoff resp. Salzsäure austreten. Haben dabei die betreffenden Gase die in A vorhandenen Konzentrationen, so ändert sich in A nichts, während die Umwandlung von Chlor und Wasser in Sauerstoff und Salzsäure sich vollzieht. Danach läfst man die erhaltenen Gase, Sauerstoff und Salzsäure, sich ausdehnen oder zusammenziehen, reversibel und bei konstanter Temperatur bis sie die in B herrschenden Konzentrationen erreicht haben; die Rückverwandlung in Chlor und Wasser wird wie oben durchgeführt und den erhaltenen Produkten deren in A obwaltenden Konzentrationen mitgeteilt.

Im so durchgeführten reversiblen Kreisprozefs darf, weil keine Temperaturänderung stattfand, keine Wärme in Arbeit oder umgekehrt verwandelt sein; die Summe der partiellen Arbeitsleistungen ist also 0. Wir stellen das in folgender Weise dar:

$$(1) + (2) + (3) + (4) + (5) + (6) = 0,$$

worin (1) die Arbeit, angewandt um Chlor und Wasserdampf einzuführen; diese Arbeit bekommt man aber bei der Zurückgewinnung dieser Gase wieder, entsprechend der Konstanz von PV bei derselben Temperatur und Menge, also:

$$(1) + (5) = 0,$$

ebenso ist

$$(2) + (4) = 0$$

und so bleibt übrig:

$$(3) + (6) = 0,$$

also die Summe der Arbeitsleistungen bei der Konzentrationsänderung ist 0. Diese Arbeit entspricht für ein Gas in Kalorieen:

$$A \int_V^v P d.V,$$

worin für das Kilogrammmolekül:

$$A P V = 2 T,$$

also:

$$2 T \int_V^v \frac{d.V}{V} = 2 T l \cdot \frac{v}{V}$$

und da das Volumen der Konzentration umgekehrt proportional ist:

$$2 T l \cdot \frac{v}{V} = 2 T l \cdot \frac{C}{c}.$$

Also ist:

$$(6) = 2 T l \frac{C_{O_2}}{c_{O_2}} + 4.2 T l \frac{C_{HCl}}{c_{HCl}}$$

und

$$(3) = 2.2 T l \cdot \frac{c_{Cl_2}}{C_{Cl_2}} + 2.2 T l \cdot \frac{c_{H_2O}}{C_{H_2O}},$$

somit, nach Teilung durch $2T$:

$$l \cdot \frac{C_{O_2}}{c_{O_2}} + 4 l \cdot \frac{C_{HCl}}{c_{HCl}} + 2 l \cdot \frac{c_{Cl_2}}{C_{Cl_2}} + 2 l \cdot \frac{c_{H_2O}}{C_{H_2O}} = 0$$

und bringt man die im selben Raume vorhandenen Konzentrationen, C einerseits, c anderseits, zusammen:

$$\begin{aligned} & l . C_{O_2} + 4 l . C_{HCl} - 2 l . C_{Cl_2} - 2 l . C_{H_2O} \\ = & \, l . c_{O_2} + 4 l . c_{HCl} - 2 l . c_{Cl_2} - 2 l . c_{H_2O}, \end{aligned}$$

woraus erhellt, dafs diejenige Funktion der Konzentrationen konstant ist, welche den Logarithmus einer jeden Konzentration multipliziert mit der Zahl der sich am Gleichgewicht beteiligenden Moleküle enthält und worin die auf das erste System (Cl_2 und H_2O) bezüglichen Werte mit negativem Zeichen auftreten. Ganz allgemein läfst sich dies durch

$$\Sigma \, n l \, . \, C = \text{Konst.}$$

vorstellen, worin n die betreffenden Molekülzahlen, C die Konzentrationen, unter Berücksichtigung, dafs die auf das erste System

bezüglichen Glieder negativ auftreten, entsprechend der folgenden Form für die Umwandlung:

$$O_2 + 4\,HCl - 2\,Cl_2 - 2\,H_2O = 0.$$

Für das obige Beispiel des Esterifikationsgleichgewichtes entsteht, da alle Molekülzahlen gleich eins sind:

$$l.C_e + l.C_w - l.C_a - l.C_s = \text{Konst.}$$

oder

$$\frac{C_e\,C_w}{C_a\,C_s} = \text{Konst.},$$

was der früher aufgestellten Bedingung entspricht.

b. Gleichgewicht in Gasen. Anwendung. Bei der Anwendung kommt es nun auf die Methoden an, durch welche in einer im Zustande chemischen Gleichgewichts befindlichen Gasmischung, allgemeiner, einer homogenen Mischung, die verschiedenen vorhandenen Körper deren Mengen nach, bestimmt werden können. Dabei stehen zwei Wege offen.

Einerseits, und das ist der direkte Weg, richtet man sich zur quantitativen Ermittelung eines oder mehrerer Bestandteile nach irgend einem physikalischen oder chemischen Trennungsverfahren. Dieser Weg empfiehlt sich, als direkt, in erster Linie; nur liegt die Gefahr vor, daſs eine derartige Trennung den eben zu untersuchenden Gleichgewichtszustand ändert und also nicht die gesuchte Sachlage zeigt. Ist diese Möglichkeit nicht auszuschlieſsen, so führt der zweite Weg zum Ziele, wobei das Versuchsobjekt völlig ungeändert in Untersuchung kommt, dabei dann aber auch nur in indirekter Weise seine Zusammensetzung zeigt.

α) Die direkte Analyse. Gleichgewicht im Jodwasserstoffgas. Die direkte Analyse läſst sich durchführen dort, wo es sich um Gleichgewichte handelt, die den Abschluſs sehr langsam vor sich gehender Reaktionen bilden. Die Verschiebung, welche das analytische Eingreifen herbeiführt, kann dann offenbar eine geringe sein. Mit Vorteil läſst sich dabei die bekannte Eigenschaft der Reaktionsgeschwindigkeit benutzen, daſs dieselbe durch Temperaturabnahme stark herabgedrückt wird, auf etwa die Hälfte bis ein Drittel für je 10°. Durch schnelle

Abkühlung der im Gleichgewicht befindlichen Mischung treten also Verhältnisse ein, wobei die Analyse zuverlässige Resultate giebt und ist nur die Möglichkeit einer Gleichgewichtsverschiebung durch Änderung der Temperatur zu berücksichtigen.

Die betreffende Untersuchung ist beim Jodwasserstoff[1]) derart durchgeführt, dafs einerseits mit dem Gase gefüllte Kugeln anderseits gewogene Jod- mit gemessenen Wasserstoffmengen in gleicher Weise erhitzt wurden. Der Endzustand zeigte sich bei gleichen Mengen- und Volumenverhältnissen als derselbe.

Führen wir jetzt die quantitative Prüfung der zu erwartenden Gleichgewichtsbedingung durch, so ist letztere zunächst im Anschlufs an das Symbol zu entwickeln:

$$2\,JH \rightleftarrows J_2 + H_2$$

Die Grundgleichung:

$$\Sigma n l\,.\,C = \text{Konst.},$$

worin die auf das erste System sich beziehenden Glieder negativ zu nehmen sind, wird für den vorliegenden Fall:

$$l\,.\,C_{J_2} + l\,.\,C_{H_2} - 2\,l\,.\,C_{JH} = \text{Konst.}$$

oder

$$\frac{C_{J_2}\,C_{H_2}}{C^2_{JH}} = K,$$

worin K gewöhnlich als Gleichgewichtskonstante bezeichnet wird.

Eine einfache Schlufsfolgerung sei zunächst erörtert: der Gleichgewichtszustand ist unabhängig vom Volumen, also auch vom Druck. Sind doch p, q und s die totalen im Gleichgewicht befindlichen Mengen von Jod, Wasserstoff und deren Verbindung, ist V das Volumen, so erhält man:

$$C_{J_2} = \frac{p}{V}, \qquad C_{H_2} = \frac{q}{V}, \qquad C_{JH} = \frac{s}{V},$$

also

$$\frac{p\,q}{s^2} = K,$$

wonach somit die Verhältnisse unabhängig vom Volumen festgestellt sind.

---

[1]) Lemoine, Ann. d. chim. et d. Phys. [5] 12, 145; Bodenstein, Zeitschr. f. physik. Ch. 22, 1.

Statt mit der Konzentration zu rechnen, kann man also mit den betreffenden Mengen, am besten in molekularer Einheit ausgedrückt, rechnen, und wie grofs man diese molekulare Einheit wählt, hat auf den Werth der Konstante K keinen Einflufs.

Sei also die anfangs vorhandene Wasserstoffmenge in Molekülen $= 1$, die Jodmenge in Molekülen $= a$. Aus denselben werden 2γ Jodwasserstoffmoleküle gebildet, und bleiben also resp. $1 - \gamma$ und $a - \gamma$ Wasserstoff und Jod zurück. Gleichgewichtsbedingung ist dann:

$$\frac{(1-\gamma)(a-\gamma)}{4\gamma^2} = K,$$

woraus

$$2\gamma = \frac{1 + a - \sqrt{(1+a)^2 - 4as}}{s} \quad (s = 1 - 4K).$$

In der nachstehenden Tabelle sind die aus dieser Gleichung berechneten Werte 2γ mit den gefundenen Jodwasserstoffmengen zusammengestellt; sie beziehen sich auf 440°. Die Wasserstoffmenge ist durch das Gasvolumen bei 0° und 760 mm in Kubikcentimetern angegeben und die Jodmenge entsprechend ausgedrückt, damit alles auf molekulare Mengen bezogen sei. Jodwasserstoff kommt dann ebenfalls in Kubikcentimetern bei 0° und 760 mm zum Ausdruck:

H_2	J_2	$\frac{J_2}{H_2} = a$	JH gefunden	2γ
20,57	5,22	0,254	10,22	10,19
20,6	14,45	0,702	25,72	25,54
20,53	25,42	1,238	34,72	34,96
20,55	31,89	1,552	36,98	37,13
20,41	52,8	2,538	38,68	39,01
20,28	67,24	3,316	39,52	39,25
19,99	100,98	5,048	39,62	39,22

Der Wert von K ist als Mittelwerth aus den Versuchsergebnissen auf 0,02 veranschlagt, also $s = 1 - 4K = 0{,}92$, somit:

$$2\gamma = \frac{1 + a - \sqrt{a^2 - 3{,}68\,a + 1}}{0{,}92}.$$

β) Die indirekte Analyse. Untersuchung durch Molekulargewichtsbestimmung. Stickstoffperoxyd. Bei Be-

handlung der indirekten Bestimmungsmethoden, hier und später, wollen wir die Fälle möglichst derart wählen, dafs die Hauptmethoden zur Geltung kommen. Schon jetzt sei darauf hingewiesen, dafs es bei den indirekten Methoden sich um physikalische und chemische handelt. Unter letzteren scheinen die, welche man katalytische Bestimmungsverfahren nennen könnte, überaus geeignet: die Menge eines im Gleichgewicht befindlichen Körpers wird dabei durch eine von ihm ausgehende sogenannte katalytische Wirkung bestimmt, d. i. also eine Wirkung, wobei der betreffende Körper sich der Menge nach nicht ändert; es scheint hierbei keine gleichzeitige Gleichgewichtsverschiebung einzutreten [1]). Die physikalischen Bestimmungsmethoden sind äufserst verschieden; eine erste Gruppe gründet sich auf die Molekulargewichtsbestimmung in deren verschiedenen Formen und wird am Stickstoffperoxyd erörtert werden.

Die Dichte [2]) von gasförmigem Stickstoffperoxyd weist bekanntlich darauf hin, dafs Mischungen von N_2O_4 und NO_2 in wechselnden Verhältnissen vorliegen, und kolorimetrische Versuche [3]) haben dies qualitativ und quantitativ bestätigt.

Das betreffende Gleichgewichtssymbol:

$$N_2O_4 \rightleftarrows 2\,NO_2$$

führt bei Anwendung der Grundgleichung

$$\Sigma n l \,.\, C = \text{Konst.}$$

zu

$$\frac{C^2_{NO_2}}{C_{N_2O_4}} = K.$$

Sind $1 - x$ Kilogrammmoleküle N_2O_4 neben $2x$ Km NO_2 im Volumen V (Mr $\frac{3}{=}$) vorhanden, so entspricht der obigen Bedingung folgender Ausdruck:

$$\frac{x^2}{(1-x)V} = \frac{K}{4} = \text{Konst.} \quad \ldots \ldots \quad (1)$$

Also ist hier das Volumen von Einflufs auf den Gleichgewichtszustand.

Ist nun, wie es durch Natansons Versuche der Fall ist,

---

[1]) Shields Zeitschr. f. physik. Chemie 12, 185. — [2]) Natanson, Wied. Ann. 24, 465; 27, 613. — [3]) Salet, Compt. rend. 67, 488.

die auf Luft bezogene Dichte D, die Temperatur und der Druck bekannt, so wird, indem 3,179 die auf Luft bezogene Dichte von N_2O_4 ist:

$$\frac{3,179}{1+x} = D.$$

Ist doch, falls man z. B. von der molekularen Menge N_2O_4 ausgeht, durch Umwandlung von $x\ N_2O_4$ in $2\,x NO_2$ die molekulare Menge und also das Volumen von 1 auf $1 + x$ gestiegen und dem entsprechend die Dichte auf den $^1/_{1+x}$ten Teil gebracht.

Das Volumen V anderseits, worin ein Kilogrammmolekül vorhanden, läfst sich aus x berechnen, ist ja:

$$APV = 2\,T$$

für die molekulare Menge, also für $1 + x$ Moleküle:

$$APV = 2\,(1 + x)\,T$$

und dies in die obige Gleichung (1) einführend, entsteht:

$$\frac{AP\left(\frac{3,179}{D} - 1\right)^2}{2\,T\,\frac{3,179}{D}\left(2 - \frac{3,179}{D}\right)} = \text{Konst.}$$

also ist, bei gegebener Temperatur:

$$\frac{P(3,179 - D)^2}{2\,D - 3,179} = \text{Konst.}$$

Zur Prüfung ist in der nachstehenden Tabelle aus P und D der Logarithmus von dieser Konstante berechnet:

Temp.	D	P	*log* Konstante
21,7	2,144	59,7	1,76
21,3	2,318	117,6	1,78
21,7	2,486	230,6	1,79
21,3	2,589	327,1	1,76
21,3	2,599	367,1	1,79
21,6	2,674	492,1	1,75
21,8	2,709	617,6	1,76

c. Gleichgewichtsverhältnisse in Lösungen von Nichtelektrolyten, theoretisch erörtert. Die Gesetzmäfsigkeiten, welche das chemische Gleichgewicht in verdünnten Lösungen von Nichtelektrolyten beherrschen, gestalten sich in ganz derselben Form wie bei Gasen:

$$\Sigma nl . C = \text{Konst.}$$

und lassen sich auch in entsprechender Weise herleiten unter Anwendung von für das Lösungsmittel durchlässigen Membranen.

Ein etwas anderer Weg läfst sich verfolgen, falls berücksichtigt wird, dafs wohl jede Substanz auch bei gewöhnlicher Temperatur der Verdampfung fähig ist und also auch in Lösung eine gewisse Tension zeigt. Denkt man sich dann über der Lösung, worin sich das betreffende Gleichgewicht abspielt, einen abgeschlossenen Raum, worin die zum Teil vergasten Körper aus der Lösung ebenfalls im Gleichgewicht befindlich sind, so hat man für die Gaskonzentrationen die Beziehung:

$$\Sigma nl . C = \text{Konst.}$$

Nun ist aber für eine verdünnte Lösung von Nichtelektrolyten jede Konzentration c an die seines darüber befindlichen Dampfes C durch Henrys Gesetz verbunden, indem:

$$C = \alpha c,$$

worin α eine aus den Absorptionsverhältnissen hervorgehende Zahl bezeichnet. Somit:

$$\Sigma nl . \alpha c = \text{Konst.}$$

Dann ist aber

$$\Sigma nl . c = \text{Konstante} - \Sigma nl . \alpha,$$

also

$$\Sigma nl . c = \text{Konst.}$$

Ganz dieselbe Beziehung wie bei den Gasen wird also erhalten und die Gleichgewichtskonstante in irgend einem Lösungsmittel liefse sich sogar aus derjenigen für das Gasgemisch berechnen, mit Hülfe der Absorptionskoeffizienten.

d. Gleichgewichtsverhältnisse in Lösungen von Nichtelektrolyten. Anwendungen.

α) Die direkte Analyse. Das Esterifikationsgleichgewicht. Wiewohl die Bedingungen für das Zutreffen der zu erwartenden Gesetzmäfsigkeiten bei der zu behandelnden Untersuchung [1]) nicht ganz erfüllt waren, da die Verdünnung der betreffenden Systeme ungenügend war und sogar mit sehr kon-

[1]) Berthelot und Péan de St. Gilles, Ann. d. Chim. et d. Phys. 65, 66, 68.

zentrierten Mischungen von Alkohol und Säure gearbeitet wurde, ist doch die Übereinstimmung mit den theoretischen Schlüssen eine genügend befriedigende und bietet somit das umfassende Versuchsmaterial eine geeignete Anleitung zur Anwendung. Sie erhielt die folgende Form [1]). Aus der Grundgleichung

$$\Sigma n l . C = \text{Konst.}$$

ergiebt sich anschliefsend beim Gleichgewichtssymbol:

$$C_2H_4O_2 + C_2H_6O \rightleftarrows C_2H_3O_2(C_2H_5) + H_2O$$

$$\frac{C_e\,C_w}{C_s\,C_a} = K,$$

worin C_e, C_w, C_s und C_a die Konzentrationen von resp. Ester, Wasser, Säure und Alkohol im Endzustande vorstellen.

Geht man von der molekularen Menge Säure im Volumen V aus, und sind in diesem Volumen anfangs k Moleküle Alkohol und auch noch q Wassermoleküle vorhanden, so sind, falls im Endzustande u Moleküle Ester gebildet sind, vorhanden:

$$C_e = \frac{u}{V} \qquad C_w = \frac{q+u}{V} \qquad C_s = \frac{1-u}{V} \qquad C_a = \frac{k-u}{V},$$

also

$$\frac{u\,(q+u)}{(1-u)\,(k-u)} = K,$$

wie beim Jodwasserstoff fällt also das Volumen aus der Schlufsbedingung fort.

Wird jetzt K ermittelt durch die Thatsache, dafs bei äquivalenten Mengen von Alkohol und Säure gerade $^2/_3$ sich in Ester verwandelt bei der Temperatur, wobei sämmtliche Bestimmungen ausgeführt wurden, so ist:

für $q = 0$ und $k = 1$, $u = {}^2/_3$ also $K = 4$

und die Gleichung wird:

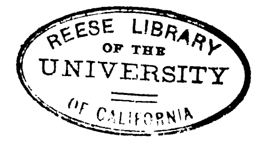
$$u(q+u) = 4\,(1-u)\,(k-u),$$

woraus u für sämmtliche Fälle sich ergiebt als:

$$u = \tfrac{1}{6}\left\{4\,(k+1) + q - \sqrt{16(k^2-k+1) + 8q\,(k+1) + q^2}\right\}$$

Von den Versuchen seien z. B. diejenigen angeführt, wobei zu einer bestimmten Säuremenge ohne Wasser eine allmählich ansteigende Alkoholmenge gegeben wurde. Es ist dann:

[1]) van't Hoff, Berl. Ber. 1877, S. 669.



$$q = 0 \quad \text{und} \quad u = \tfrac{2}{3}\left(k + 1 - \sqrt{k^2 - k + 1}\right);$$

folgende gefundenen Resultate seien mit den berechneten zusammengestellt:

k	u(gef.)	u(ber.)	k	u(gef.)	u(ber.)
0,05	0,05	0,049	0,67	0,519	0,528
0,08	0,078	0,078	1	0,665	0,667
0,18	0,171	0,171	1,5	0,819	0,785
0,28	0,226	0,232	2	0,858	0,845
0,33	0,293	0,311	2,24	0,876	0,864
0,5	0,414	0,423	8	0,966	0,945

In zweiter Linie sei eine Reihe vorgeführt, worin der Mischung von Alkohol und Säure in äquivalenter Menge von vornherein Wasser in allmählich ansteigendem Betrage beigegeben wird. Es ist dann:

$$k = 1 \quad \text{und} \quad u = \tfrac{1}{6}\left\{8 + q - \sqrt{16(1 + q) + q^2}\right\}$$

q	u(gef.)	u(ber.)	q	u(gef.)	u(ber.)
0	0,665	0,667	2	0,458	0,465
0,5	0,614	0,596	4	0,341	0,368
1	0,547	0,542	6,5	0,284	0,288
1,5	0,486	0,5	11,5	0,198	0,212

β) Die indirekte Analyse. Kolorimetrische Untersuchung des in Chloroform gelösten Stickstoffperoxyds. Wie es die Untersuchungen von Salet (S. 106) für gasförmiges Stickstoffperoxyd nachgewiesen haben, geht mit der durch die Temperatursteigerung veranlafsten Dichteabnahme eine Dunkelfärbung derart Hand in Hand, dafs bei Annahme eines ungefärbten N_2O_4 und eines gefärbten NO_2 die kolorimetrischen Ergebnisse mit den densimetrischen stimmen. Cundall[1]) hat eine entsprechende kolorimetrische Untersuchung des in Chloroform gelösten Stickstoffperoxyds durchgeführt und durch die Absorptionsgröfse bestimmt, wieviel von einer gegebenen Stickstoffperoxydmenge in dissociierter Form, also als NO_2 vorhanden sind. Ostwald[2]) zeigte dann, dafs die so erhaltenen Resultate mit der Beziehung:

$$\Sigma n l . C = \text{Konst.}$$

stimmen, welche entsprechend dem Gleichgewichtssymbol:

---

[1]) Journ. Chem. Soc. 1891, p. 1076. — [2]) l. c. 1892, p. 242.

$$N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2$$

folgende Form erhält (S. 106):

$$\frac{x^2}{(1-x)V} = \text{Konst.}$$

worin x die als NO_2, $1-x$ die als N_2O_4 vorhandene Menge, V das Volumen, worin beide befindlich, vorstellt.

Die Resultate sind derart angegeben, dafs die Totalmenge M in Volumprozenten der Lösung in Chloroform zum Ausdruck kam. Ist das specifische Gewicht des flüssigen Stickstoffperoxyds bei der betreffenden Temperatur S, so ist also $10\,SM$ kg im Kubikmeter vorhanden, entsprechend $10\,SM/92$ Kilogrammmolekül ($N_2O_4 = 92$). Das Volumen V, worin ein Kilogrammmolekül, ist demnach gegeben durch:

$$V = \frac{92}{10\,SM} = \frac{9{,}2}{SM}.$$

Das vorhandene NO_2 ist ausgedrückt als r in dem NO_2-Betrag, das in der gleichen Menge flüssigen Stickstoffperoxyds bei 0° enthalten ist, und dieser Betrag ist durch Vergleichung mit der gasförmigen Verbindung bei bekanntem Dissociationsgrade (30° und 755,8 mm) ermittelt. Es stellte sich heraus, dafs das flüssige Stickstoffperoxyd bei 0° 0,0468 Gewichtsprozente NO_2 enthält; r ist demnach mit 0,000468 zu multiplizieren, um x zu erhalten. Wir haben also die Beziehung:

$$\frac{x^2}{(1-x)V} = \frac{(0{,}000468\,r)^2}{(1-0{,}000468\,r)\,\frac{9{,}2}{SM}} = \text{Konst.}$$

woraus

$$\frac{r^2 M}{(1-0{,}000468\,r)} = \text{Konst.}$$

und für kleine Werte von r sehr annähernd:

$$r^2 M = \text{Konst.}$$

Folgende Tabelle zeigt, inwieweit die Bestimmungen diesen Anforderungen genügen:

M	r	r^2M	M	r	r^2M
9,93	3,8	143	2	7	98
6	4,4	116	1,6	8,06	104
4,8	4,5	97	1,4	8,7	106
3,6	5,7	117	0,8	11,2	100
2,5	6,5	105			

e. **Gleichgewichtsverhältnisse in Lösungen von Halbelektrolyten, theoretisch erörtert.** Falls in Lösungen elektrolytische Dissociation vorliegt und also neben den unzersetzt vorhandenen Molekülen Produkte der Spaltung in Ionen anzunehmen sind, tritt ein neuer Faktor in die Gleichgewichtserscheinung hinein, und zwar der zwischen ungespaltenen Molekülen und Ionen sich abspielende Vorgang.

Es liegt also auf der Hand, zunächst diesen Vorgang ins Auge zu fafsen.

Die diesbezügliche Frage ist bei den schwachen Säuren und Basen, bei denen die elektrolytische Dissociation bei gewöhnlichen Konzentrationen eine ziemlich geringe ist und also von Halbelektrolyten gesprochen werden kann, durch die Aufstellung von Ostwalds Dissociationsgesetz [1]) erledigt. Wird angenommen, dafs nur die in der Lösung vorhandenen freien Ionen die Elektricitätsleitung bewirken, so ist die auf eine bestimmte Menge gelöster Substanz umgerechnete Leitfähigkeit ein Mafs für den in Ionen gespaltenen Teil, also ist das auch der Fall mit der auf normale Lösung umgerechneten sogenannten molekularen Leitfähigkeit μ [2]). Dieselbe steigt mit der Verdünnung, wohl durch die zunehmende Spaltung, und erreicht einen Endwert μ_{∞}, der wohl der vollkommenen Spaltung entspricht, wonach μ/μ_{∞} direkt den gespaltenen Bruchteil vorstellt.

Legen wir nun auch hier das gewöhnliche Gleichgewichtssymbol, z. B. für Lösung von Chloressigsäure, zu Grunde:

$$C_2H_3ClO_2 \rightleftarrows (\overset{+}{H}) + (C_2H_2\overset{-}{Cl}O_2)$$

einerseits also die Säure, anderseits dessen beiden Ionen, so führt die Grundgleichung:

$$\Sigma n l \,.\, C = \text{Konst.}$$

unmittelbar zu:

$$\frac{C_H \, C_{C_2H_2ClO_2}}{C_{C_2H_3ClO_2}} = K,$$

worin C_H und $C_{C_2H_2ClO_2}$ die gleiche Ionenkonzentration C_j vorstellen,

---

1) Zeitschr. f. physikal. Chem. 2, 278. — 2) Bezogen auf Quecksilber bei 0° und multipliziert mit 10^7.

$C_{C_2H_3ClO_2}$ diejenige der ungeändert vorhandenen Säure C_s, also:

$$\frac{C_j^2}{C_s} = K$$

kommt nun das Kilogrammmolekül in V Mr$\frac{s}{=}$ resp. das Grammmolekül in VLr vor, so ist:

$$C_j = \frac{\mu}{\mu_\infty V} \text{ und } C_s = \frac{1}{V}\left(1 - \frac{\mu}{\mu_\infty}\right),$$

demnach:

$$\frac{\mu^2}{\mu_\infty(\mu_\infty - \mu) V} = K.$$

Nachstehend geben wir eine Versuchsreihe mit den betreffenden gefundenen und berechneten Daten[1]; sie beziehen sich auf Chloressigsäure bei 14° 1:

V	μ	$\frac{\mu}{\mu_\infty}$ gef.	$\frac{\mu}{\mu_\infty}$ ber. aus $\log K = 7{,}2 - 10$
20	51,6	0,166	0,163
205	132	0,423	0,43
408	170	0,547	0,543
2 060	251	0,806	0,801
4 080	274	0,881	0,88
10 100	295	0,948	0,944
20 700	300	0,963	0,971
∞	311	1	1

Es sei bemerkt, dafs bisher kein einziger gewöhnlicher nicht elektrolytischer Dissociationsvorgang sich in so weitem Umfang und so scharf mit dem Rechenresultat in Übereinstimmung gezeigt hat.

Hinzugefügt mag werden, dafs der so gefundene Dissociationsbetrag mit dem durch Molekulargewichts- resp. Gefrierpunktsbestimmung ermittelten identisch scheint. Durch die elektrolytische Dissociation mufs die Gefrierpunktserniedrigung, also auch die sogenannte molekulare Erniedrigung, welche rechnerisch für das Molekulargewicht in 100 Theilen Lösung erhalten wird, steigen, im Verhältnifs von:

$$1 \text{ auf } 1 - \frac{\mu}{\mu_\infty} + 2\frac{\mu}{\mu_\infty} = 1 + \frac{\mu}{\mu_\infty}.$$

[1]) van't Hoff und Reicher, Zeitschr. f. physik. Chem. 2, 781.

Diese für den Spaltungszustand charakteristische Gröſse $1 + \frac{\mu}{\mu_\infty}$ wird demnach öfters durch einen Buchstaben i vorgestellt und deren Betrag ergiebt sich sofort als Quotient von gefundener Molekularerniedrigung t_M und dem Normalwert 18,7. Also:

$$1 + \frac{\mu}{\mu_\infty} = i = \frac{t_M}{18,7}.$$

Bei Prüfung dieser Beziehung u. A. von Wildermann[1]) fand sich für Dichloressigsäure z. B., daſs der aus der Gefriererniedrigung ermittelte i-Wert den Betrag des Quotienten μ/μ_∞, also des dissociierten Teiles, nach Erwarten, um 1 übersteigt:

Normalität	$i = \frac{t_M}{18,7}$	$\frac{\mu}{\mu_\infty}$	$i - \frac{\mu}{\mu_\infty} = 1$
0,002599	1,966	0,956	1,01
0,005177	1,911	0,913	0,998
0,01033	1,852	0,843	1,009
0,015447	1,763	0,806	0,957
0,02048	1,717	0,731	0,986
0,02778	1,69	0,703	0,987
		Mittel	0,991

Wir fügen hinzu, daſs das betreffende Dissociationsgesetz nicht nur für schwache Säuren, sondern, nach Bredig[2]), auch für schwache Basen (Ammoniak und dessen Derivate) gilt, in deren Lösung man also eine für Ammoniak z. B. durch folgendes Symbol ausgedrückte Gleichgewichtserscheinung anzunehmen hat:

$$NH_4OH \rightleftarrows (\overset{+}{N}H_4) + (\overset{-}{O}H).$$

f. Gleichgewichtsverhältnisse bei Halbelektrolyten. Anwendungen. Indirekte Analyse durch Leitfähigkeitsbestimmung. Indem bei Halbelektrolyten die Gleichgewichtsverhältnisse zwischen dem ungespaltenen Teil und den Ionen erledigt sind, lassen sich auch sämtliche Gleichgewichtserscheinungen rechnerisch verfolgen, welche beim Zusammentreffen derartiger Halbelektrolyten in Lösung auftreten, falls nur bei diesem Zusammentreffen keine dem Ostwaldschen Dissociationsgesetze nicht gehorchenden neuen Körper auftreten. Von den zwei Mög-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 19, S. 242. — [2]) Zeitschr. f. physik. Chem. 13, S. 289.

lichkeiten, erstens dafs Halbelektrolyten mit einem gemeinsamem Ion, z. B. nur schwache Säuren mit dem gemeinsamen H-Ion, und zweitens dafs neben Säuren mit dem H-Ion auch Basen mit dem HO-Ion auftreten, mufs also letztere vorläufig unberücksichtigt bleiben, da in diesem Falle Bildung von Salzen auftritt, deren Dissociationsverhältnisse noch nicht aufgeklärt sind.

Zunächst wenden wir uns also zu demjenigen, was stattfindet, falls in verdünnter Lösung zwei schwache Säuren, z. B. Essig- und Cyanessigsäure [1]) zusammengebracht werden.

Während für diesen Fall, ohne Rücksicht auf die Theorie der elektrolytischen Dissociation zu nehmen, sich wohl kaum etwas Bestimmtes voraussagen läfst, sieht die betreffende Theorie eine gegenseitige Einwirkung beider Säuren voraus, was sich dadurch bestätigt, dafs die Lösung in ihren Eigenschaften, Leitfähigkeit, invertierenden Wirkung auf Rohrzucker u. s. w. durchaus nicht dem Mittel zweier die betreffenden Säuren allein enthaltenden Lösungen entspricht. Fügt man dieser einen Säurelösung irgend eine zweite Säure bei, so veranlafst die dadurch vermehrte Menge von H-Ionen eine Gleichgewichtsverschiebung, die sich auch rechnerisch verfolgen läfst.

Die betreffenden Gleichgewichtsbedingungen lassen sich bei Berücksichtigung der in der Lösung vorhandenen Körper einfach mit Hülfe der betreffenden Konzentrationen ausdrücken:

Erste Säure	Zweite Säure	Ionen
C_{Z_1H}	C_{Z_2H}	C_{Z_1} C_{Z_2} C_H

also fünf Unbekannte, welche durch die notwendige Gleichheit von negativer und positiver Ionensumme zu vier werden, indem

$$C_H = C_{Z_1} + C_{Z_2}.$$

Die bekannten resp. Totalmengen der beiden Säuren in der Volumeneinheit Z_1 und Z_2 geben zwei weitere Gleichungen:

$$C_{Z_1H} + C_{Z_1} = Z_1 \quad \text{und} \quad C_{Z_2H} + C_{Z_2} = Z_2,$$

und die beiden Gleichgewichte:

$$Z_1H \rightleftarrows (\overline{Z_1}) + (\overset{+}{H}) \quad \text{und} \quad Z_2H \rightleftarrows (\overline{Z_2}) + (\overset{+}{H}),$$

bringen die noch fehlenden Gleichungen:

---

[1]) Wakemann, l. c. 15, S. 159.

$$\frac{C_{Z_1} C_H}{C_{Z_1 H}} = K_1, \qquad \frac{C_{Z_2} C_H}{C_{Z_2 H}} = K_2,$$

Zur bildlichen Darstellung der Sache mag vielleicht die kleine Figur 45 geeignet sein; sie drückt ohne weiteres die betreffenden Konzentrationen aus, enthält die notwendige Gleichheit von C_H und $C_{Z_1} + C_{Z_2}$ und weist auch an, daſs man die Lösung als eine solche auffassen kann, welche die beiden Säuren in teilweise gespaltenem Zustande enthält, während der Spaltungsbetrag durch das Verhältnis $C_{Z_1} : Z_1$ für die eine Säure z. B. ausgedrückt wird. Diese Auffassung gestattet auch die Berechnung der molekularen Leitfähigkeit einer derartigen Lösung und ergiebt:

Fig. 45.

Z₁H | Z₁/H | Z₂/H | Z₂H

$$\frac{\mu'_\infty C_{Z_1} + \mu''_\infty C_{Z_2}}{Z_1 + Z_2}.$$

worin μ'_∞ und μ''_∞ die resp. molekularen Leitfähigkeiten der Säuren Z_1H und Z_2H bei unendlicher Verdünnung vorstellen.

Um nun zum bestimmten Fall zu schreiten, denken wir uns eine z. B. $^1/_{3,208}$-normal-Essig- und eine $^1/_{240,6}$-normal-Cyanessigsäurelösung und gieſsen dieselben zusammen, so wird nach obigem im allgemeinen eine beiderseitige Gleichgewichtsverschiebung eintreten. Nur in einem Falle bleibt dieselbe aus und zwar nach Arrhenius[1]) in demjenigen, wobei vor der Mischung die beiderseitigen Wasserstoffionkonzentrationen gleich waren, mit anderen Worten bei sogenannten isohydrischen Lösungen. Dies geht auch sofort aus den Gleichgewichtsbedingungen hervor.

Vor der Mischung haben wir:

1. Volumen der Essigsäurelösung V_1, und die Konzentrationen $C_{Z_1 H}$ und C_H, verbunden durch die Bedingung:

$$\frac{C_H^2}{C_{Z_1 H}} = K_1 = 0{,}000018 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (1)$$

2. Volumen der Cyanessigsäurelösung V_2, und die Konzentrationen $C_{Z_2 H}$ und C_H, verbunden durch die Bedingung:

$$\frac{C_H^2}{C_{Z_2 H}} = K_2 = 0{,}0037 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (2)$$

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 2, S. 284.

Nach der Mischung haben wir ohne Gleichgewichtsverschiebung:
Konzentration der Wasserstoffionen C_H

„ „ Säureionen Z_1 $C_H \frac{V_1}{V_1 + V_2}$

„ „ Säureionen Z_2 $C_H \frac{V_2}{V_1 + V_2}$

„ „ Säuren resp. $C_{Z_1 H} \frac{V_1}{V_1 + V_2}$ und $C_{Z_2 H} \frac{V_2}{V_1 + V_2}$.

Dadurch ist aber für beide Säuren nach der Mischung die Gleichgewichtsbedingung erfüllt, denn für die eine z. B. ist:

$$C_H . C_H \frac{V_1}{V_1 + V_2} : C_{Z_1 H} \frac{V_1}{V_1 + V_2} = C_H^2 : C_{Z_1 H} = K_1.$$

Wenden wir dies im obigem Fall an, so haben wir:

$C_{Z_1 H} + C_H = {}^1/_{3,208}$ woraus nach (1) $C_H = 0{,}00236$

$C_{Z_2 H} + C_H = {}^1/_{240,6}$ woraus nach (2) $C_H = 0{,}00249$

Isohydrisch sind also die Lösungen nicht, eine Gleichgewichtsverschiebung wird eintreten und deren Folge für die Leitfähigkeit läſst sich berechnen und prüfen für den Fall, daſs gleiche Volumina zusammengebracht werden. Die Gesammtsäurekonzentration ist dann resp.

$Z_1 = C_{Z_1 H} + C_{Z_1} = {}^1/_{6,416}$ $Z_2 = C_{Z_2 H} + C_{Z_2} = {}^1/_{481,2}$,

die molekulare Leitfähigkeit der Mischung wird:

$$\frac{\mu'_\infty C_{Z_1} + \mu''_\infty C_{Z_2}}{Z_1 + Z_2}$$

worin $\mu'_\infty = 364$ und $\mu''_\infty = 362$.

Es kommt also auf die Berechnung von $C_{Z_1} = x$ und $C_{Z_2} = y$ an, durch die Gleichungen:

$$\frac{C_{Z_1} C_H}{C_{Z_1 H}} = 0{,}000018 \qquad \frac{C_{Z_2} C_H}{C_{Z_2 H}} = 0{,}0037$$

worin

$C_H = C_{Z_1} + C_{Z_2}$, $C_{Z_1 H} = Z_1 - C_{Z_1}$ und $C_{Z_2 H} = Z_2 - C_{Z_2}$

also

$$\frac{C_{Z_1}(C_{Z_1} + C_{Z_2})}{Z_1 - C_{Z_1}} = 0{,}000018 \qquad \frac{C_{Z_2}(C_{Z_1} + C_{Z_2})}{Z_2 - C_{Z_2}} = 0{,}0037,$$

was auf die Lösung folgender Gleichungen herauskommt:

$$\frac{x(x+y)}{0{,}156 - x} = 0{,}000018 \text{ und } \frac{y(x+y)}{0{,}00208 - y} = 0{,}0037.$$

Direkt ist dieselbe unmöglich und wird nur durch successive Substitution der mit angenommenen x-Werten bestimmten Werte von y mittelst der ersten Gleichung:

$$y = \frac{0{,}000018\ (0{,}156 - x)}{x} - x$$

in die zweite Gleichung erzielt. Dieselbe ergab für die molekulare Leitfähigkeit der Mischung 5,56 während der Versuch 5,51 erwies.

g. Gleichgewichtsverhältnisse in Lösungen von Elektrolyten, theoretisch erörtert. **Während bei den Halbelektrolyten** die theoretische Behandlung sich wesentlich auf Ostwalds Verdünnungsgesetz gründen konnte, da fehlt bei starken Säuren und Basen, sowie bei Salzen, dieser Anhaltspunkt. Nur läſst sich für diese Fälle eine empirische Gleichung aufstellen [1]), die ziemlich befriedigend die Aenderung der molekularen Leitfähigkeit mit der Konzentration angiebt:

$$\frac{C_j^3}{C_s^2} = K$$

statt des Ostwaldschen Gesetzes:

$$\frac{C_j^2}{C_s} = K,$$

worin C_j und C_s die Konzentrationen von Ionen und ungespaltenem Teil angeben.

Folgende Beobachtungsreihe an Silbernitrat bei 25° möge dies erläutern:

V (Volumen in L., worin 1 g-Mol.)	$\frac{\mu}{\mu_\infty}$	$K = \frac{\mu^3}{\mu_\infty(\mu_\infty - \mu)^2 V}$
16	0,8283	1,11
32	0,8748	1,16
64	0,8993	1,06
128	0,9262	1,07
256	0,9467	1,08
512	0,9619	1,09

Mag auch in vielen Fällen diese Beziehung stimmen, so ist doch bei der fehlenden theoretischen Grundlage eine allgemeine weitere Anwendung bedenklich und erscheint es vor der Hand

[1]) Rudolphi, Zeitschr. f. physik. Chem. 17, 385; van't Hoff, l. c. 18, 301; Kohlrausch, l. c. 18, 661.

geeignet, einfach auf die Gröfse des Dissociationsbetrages zurückzugreifen, wie sie wohl am geeignetsten durch den betreffenden sogenannten i-Wert zum Ausdruck kommt, das ist also durch den Wert, welcher angiebt, um wievielmal durch die Dissociation die Molekülzahl vergröfsert wird. Dieser Wert läfst sich in verschiedener Weise bestimmen, am einfachsten aus dem Gefrierpunkte, wobei sie sich als Quotient von gefundener Molekularerniedrigung und deren Normalwert 18,7 ergiebt. Aus der Leitfähigkeit wird sie in schon erwähnter Weise (S. 114) erhalten aus $\frac{\mu}{\mu_\infty}$, nur ist bei mehrionigen Molekülen die Formel:

$$i = 1 - \frac{\mu}{\mu_\infty} + \alpha \frac{\mu}{\mu_\infty} = 1 + (\alpha - 1) \frac{\mu}{\mu_\infty}$$

anzusetzen, worin α der Ionenzahl entspricht, also 2 für KCl, 3 für CaN_2O_6, 5 für $FeCy_6K_4$ u. s. w. Der osmotische Druck schliefslich zeigt sich entsprechend dem auf Lösungen angewandten Avogadroschen Gesetze um das i-fache vergröfsert.

Folgende Tabelle zeigt die Übereinstimmung der nach diesen drei verschiedenen Methoden erhaltenen Ergebnisse:

Formel	Normalität	i (Gefr.[1])	i (Leitf.[2])	i (Osm.[3])
KCl	0,14	1,82	1,86 (1,85)	1,81
NH_4Cl . . .	0,148	1,83	1,89 (1,84)	1,82
$LiCl$	0,13	1,94	1,84 (1,79)	1,92
$MgSO_4$ . . .	0,38	1,2	1,35 (1,35)	1,25 (1,4)
CaN_2O_6 . .	0,18	2,47	2,46	2,48
$SrCl_2$	0,18	2,52	2,51	2,69 (2,4)
$MgCl_2$ . . .	0,19	2,68	2,48	2,79 (2,3)
$CaCl_2$ . . .	0,184	2,67	2,42	2,78 (2,4)
$FeCy_6K_4$ . .	0,356	—	3,07	3,09

Beachtung verdient, dafs der betreffende Wert von i sich nicht nur mit der Konzentration, sondern auch mit der Temperatur ändern kann.

h. Gleichgewichtsverhältnisse bei Elektrolyten. Anwendungen. Indirekte Analyse durch Katalyse.

[1]) Aus dem Gefrierpunkt ermittelte Werte nach Arrhenius, Zeitschr. f. physik. Chem. 1, 631; Jones, l. c. 11, 114; 12, 639; Wildermann, l. c. 19, 242. — [2]) Aus der Leitfähigkeit nach Kohlrausch und van't Hoff-Reicher, l. c. 3, 201. — [3]) Aus osmotischen Erscheinungen nach de Vries, l. c. 3, 103 und Hamburger, l. c. 2, 425.

Wirkung von Acetaten auf Essigsäure. Es möge sich bei der Anwendung in erster Linie um einen Fall handeln, der wieder ohne Zuhülfenahme der elektrolytischen Dissociationstheorie ziemlich unzugänglich ist. Die Thatsache ist, dafs die invertierende Wirkung von schwachen Säuren, z. B. Essigsäure, durch die Anwesenheit von deren Salze resp. von Natriumacetat bedeutend herabgedrückt wird. Bei der Annahme, dafs die betreffende Wirkung auf Rohrzucker durch die Wasserstoffionen bedingt ist, mit deren aus der Leitfähigkeit berechneten Konzentration diese Inversionsgeschwindigkeit sich proportional zeigt, ist die Erklärung der obigen Thatsache leicht gegeben. Die Dissociation der Essigsäure geht durch Zusatz eines ihrer Salze, das in die Lösung ja das Essigsäure-Ion $C_2H_3O_2$ hineinbringt, zurück und entsprechend nimmt die H-Ionenkonzentration ab. Anschliefsend an die folgende Tabelle, welche sich auf bei 54,3° angestellte Versuche bezieht[1]), läfst sich das rechnerisch prüfen:

Invertierende Lösung.	$\frac{\mu}{\mu_\infty}$	$k \cdot 10^8$ (gef.)	$k \cdot 10^8$ (ber.)
$^1/_4$ n. $C_2H_4O_2$		0,75	0,75
„ + $^1/_{80}$ n. $C_2H_3NaO_2$	0,912	0,122	0,128
„ + $^1/_{40}$ „	0,76	0,07	0,079
„ + $^1/_{20}$ „	0,739	0,04	0,04
„ + $^1/_8$ „	0,713	0,019	0,017
„ + $^1/_4$ „	0,692	0,0105	0,0088

Gehen wir von der Inversionsgeschwindigkeit in $^1/_{80}$ n. HCl bei 54,3° aus; dieselbe ist:

$$k = 4{,}69 \cdot 10^{-3} \text{ (pro Minute)}$$

d. h. dafs in der Minute 4,69 pro Mille der vorhandenen Zuckermenge invertiert werden bei einer $^1/_{80}$ n. H-Ionenkonzentration; bei dieser Verdünnung ist ja Salzsäure als ziemlich vollständig dissociiert anzunehmen.

Die H-Ionenkonzentration C_H in $^1/_4$ n. Essigsäure berechnet sich aus der Gleichgewichtsbedingung:

$$\frac{C_H^2}{C_{C_2H_4O_2}} = 1{,}615 \cdot 10^{-5},$$

[1]) Arrhenius, Zeitschr. f. physik. Chem. 5, 7.

worin $C_{C_2H_4O_2} = {}^1/_4 - C_H$, also $C_H = 0{,}002$. Die Geschwindigkeit ergiebt sich demnach:

$$\begin{aligned} {}^1/_{80} : 0{,}002 &= 4{,}69 \,.\, 10^{-3} : k \\ k &= 0{,}75 \,.\, 10^{-3} \end{aligned}$$

in vollkommener Übereinstimmung mit dem gefundenen Wert, was also der Proportionalität zwischen Inversionsgeschwindigkeit und H-Ionenkonzentration entspricht.

Bei Anwesenheit von Natriumacetat zur Normalität n, wird in die Flüssigkeit eine Konzentration von $C_2H_3O_2$-Ionen hineingebracht $= n \frac{\mu}{\mu_\infty}$, worin $\frac{\mu}{\mu_\infty}$ dem aus der Leitfähigkeit bestimmbarem gespaltenen Teil des Salzes entspricht. Die Gleichgewichtsbedingung wird jetzt:

$$\frac{\left(n \frac{\mu}{\mu_\infty} + C_H\right) C_H}{{}^1/_4 - C_H} = 1{,}615 \,.\, 10^{-5},$$

woraus dann die obigen k-Werte berechnet sind nach:

$${}^1/_{80} : C_H = 4{,}69 \,.\, 10^{-3} : k.$$

Die Übereinstimmung ist eine sehr gute und ließe sich bei ziemlich hohen Salzkonzentrationen noch eine kleine Korrektion anbringen wegen des Einflusses, welchen Salzzusatz auch dort zu haben scheint, wo keine Gleichgewichtsverschiebung stattfindet. Die Geschwindigkeit der Inversion wird, unabhängig von der Natur des Salzes und proportional deren Menge um 6,3 Proz. für 0,1 Normalität erhöht, wodurch die letzte Zahl 0,0088 um 6,3 . 2,5 = 15³/₄ Proz. ansteigt und sich auf 0,0102 statt des gefundenen 0,0105 stellt.

i. Gleichgewichtsverhältnisse bei Elektrolyten. Anwendungen. Die Hydrolyse. Sehr wichtig, wegen des häufigen Vorkommens der betreffenden Fälle, ist die sogenannte Hydrolyse, also die Zerlegung von Salzen bei deren Auflösung in Wasser.

Je nachdem es sich dabei um starke oder schwache Basen und Säuren handelt, sind vier Kombinationen möglich, wovon eine, die sich auf Salze starker Säuren und Basen bezieht, sofort

erledigt ist, da in diesem Falle unter gewöhnlichen Verhältnissen keine beachtenswerte Hydrolyse auftritt.

Wir haben also einerseits diejenigen Fälle, worin eine schwache Base oder eine schwache Säure, andererseits diejenigen, worin eine schwache Base und eine schwache Säure sich an der Salzbildung beteiligen.

α) Hydrolyse der Salze von schwachen Basen und starken Säuren. Wird das Salz einer schwachen Säure, z. B. Essigsäure, oder dasjenige einer schwachen Base, z. B. Ammoniak, in Wasser gelöst, so tritt ein Gleichgewicht entsprechend einem der beiden folgenden Symbole ein:

$$H_2O + C_2H_3O_2K \rightleftarrows C_2H_4O_2 + KOH,$$
$$H_2O + NH_4Cl \rightleftarrows NH_4OH + HCl.$$

Eine gewisse Menge von Säure und Base wird also frei und dieselbe läfst sich als Mafs der Hydrolyse in irgend einer Weise bestimmen. So destillierte z. B. Dibbits Acetatlösungen und bestimmte, wie stark eine Essigsäure sein mufs, um ein Destillat von gleicher Beschaffenheit zu liefern.

Allgemeiner hat sich dann Walker[1]) die Frage gestellt, indem er auch Säure und Basis in verschiedenem und nicht nur Äquivalentverhältnisse zusammenbrachte und dann den ungebunden gebliebenen Anteil bestimmte. Bei den von ihm gewählten Fällen handelte es sich um eine schwache Base und eine starke Säure, z. B. Harnstoff und Salzsäure, und die Menge der frei vorhandenen Säure wurde durch Bestimmung von Inversionsgeschwindigkeit oder Leitfähigkeit ermittelt. Als Hauptergebnis zeigte sich folgende Beziehung:

$$\frac{C_{Säure}\, C_{Base}}{C_{Salz}} = \text{Konst.} \quad \ldots \ldots \quad (1)$$

wo $C_{Säure}$, C_{Base} und C_{Salz} die Konzentration von Säure, Base, resp. Salz vorstellen. Dasselbe erhellt aus der folgenden Tabelle von Inversionsgeschwindigkeiten k:

---

1) Zeitschr. f. physik. Chem. 4, 319.

Normalsalzsäure bei 25°:

Gramm-Mol. Harnstoff im L. (n.)	k	Konstante nach (1)
0	0,00315 (k_0)	—
$^1/_2$	0,00237	0,767
1	0,00184	0,δ1δ
2	0,00114	0,721
3	0,00082	0,795
4	0,0006	0,751

Die Konstante ist folgenderweise berechnet:

von der Salzsäure entspricht $\frac{k}{k_0}$ dem freien Teil,

daher ist $1 - \frac{k}{k_0}$ der gebundene Anteil resp. das Salz,

die Menge der freien Base ist demnach $n - 1 + \frac{k}{k_0}$.

Somit wäre entsprechend der obigen Beziehung (1):

$$\frac{\frac{k}{k_0}\left(n - 1 + \frac{k}{k_0}\right)}{1 - \frac{k}{k_0}} = \text{Konst.}$$

Die hiermit geprüfte Beziehung läfst sich auf Grund der elektrolytischen Dissociationstheorie im wesentlichen erwarten.

Das allgemeine Symbol der Hydrolyse:

$$ZM + H_2O \rightleftarrows ZH + MOH$$

gestaltet sich, falls die fast totale Ionenspaltung beim Salz und bei der starken Säure beachtet wird, während die Base praktisch ungespalten ist, zu

$$(\bar{Z}) + (\overset{+}{M}) + H_2O \rightleftarrows (\bar{Z}) + (\overset{+}{H}) + MOH,$$

oder

$$(\overset{+}{M}) + H_2O \rightleftarrows (\overset{+}{H}) + MOH,$$

somit nach

$$\Sigma\, n\, l\,.\, C = \text{Konst.}$$

oder

$$l\,.\,C_{(\overset{+}{H})} + l\,.\,C_{MOH} - l\,.\,C_{(\overset{+}{M})} = \text{Konst.}$$

$$\frac{C_{(\overset{+}{H})}\,C_{MOH}}{C_{(\overset{+}{M})}} = \text{Konst.},$$

was der obigen Beziehung (1) vollkommen entspricht, da $C_{(\overset{+}{H})}$ die Säurekonzentration, C_{MOH} die Basekonzentration und $C_{(\overset{+}{M})}$ die Salzkonzentration vorstellen.

β) Hydrolyse der Salze von starken Basen und schwachen Säuren. Die zuletzt benutzte Entwickelung läfst sich auch in diesem Falle anwenden und führt, bei Annahme totaler Spaltung in Salz und Base und unmerklicher Spaltung der Säure, zum Symbol:

$$(\bar{Z}) + H_2O \rightleftarrows (\bar{O}H) + ZOH,$$

woraus

$$\frac{C_{(\bar{O}H)}\,C_{ZOH}}{C_{(\bar{Z})}} = \text{Konst.},$$

was auf dieselbe Beziehung wie bei Hydrolyse von Salzen schwacher Basen hinauskommt:

$$\frac{C_{Base}\,C_{Säure}}{C_{Salz}} = \text{Konst.}$$

Die Hydrolyse wurde in diesem Falle, wobei Cyankalium als Beispiel diene, durch die verseifende Wirkung des freien Alkalis gemessen [1]). Bekanntlich wird, falls die Konzentration der Base (KOH) durch C_{Base} und diejenige des Esters (Aethylacetat) durch C vorgestellt wird, die Reaktionsgeschwindigkeit durch

$$-\frac{d.C}{d.t} = k\,C\,C_{Base}$$

bedingt, worin $k = 6{,}22$ (t in Minuten) bei $24^0\,2$ ist. Wird also die Verseifungsgeschwindigkeit $-\frac{d.C}{d.t}$ bei bekannter Esterkonzentration C bestimmt, so läfst sich auch die Konzentration der freien Base ermitteln. Die Rechnung verwickelt sich etwas, indem es sich hier nicht um eine katalytische Reaktion handelt, sondern um eine, bei welcher auch die Menge des wirksamen Alkalis abnimmt. Wäre z. B. die katalytische Umwandlung von Hyoscyamin in Atropin durch Basen gewählt, so würde dies nicht der Fall sein. Nichtsdestoweniger wurden folgende Daten erhalten:

Normalität (C_{KCN})	Prozent hydrolysiert (p)	$p^2\,C_{KCN}\,10^{-4}$
0,9474	0,31	$0{,}9\,.\,10^{-5}$
0,2348	0,72	1,22 „
0,0952	1,12	1,16 „
0,0238	2,34	1,3 „

---

[1]) Shields, Zeitschr. f. phys. Chem. 12, 167.

Die Bestimmungen entsprechen der Gleichung:

$$\frac{C_{Base}\, C_{Säure}}{C_{Salz}} = \text{Konst.},$$

worin für den jetzigen Specialfall:

$$C_{Base} = C_{Säure} = \frac{p}{100}\, C_{KCN},$$

also

$$\left(\frac{p}{100}\, C_{KCN}\right)^2 : C_{KCN} = p^2\, C_{KCN}\, 10^{-4} = \text{Konst.}$$

γ) Hydrolyse der Salze von schwachen Säuren und schwachen Basen[1]). Vollständigkeitshalber sei auch der Fall berücksichtigt, worin beide, Säure und Base, schwach sind. Obige Gesetzmäſsigkeit trifft dann nicht mehr zu, läſst sich aber, für einen Grenzfall, durch eine andere ersetzen, die eben so leicht erhalten wird.

Als diesen Grenzfall wollen wir annehmen, daſs das betreffende Salz völlig, Säure und Base dagegen kaum dissociiert sind, dann wird die Grundgleichung:

$$MZ + H_2O \rightleftarrows MOH + ZH$$

abgeändert in:

$$(\overset{+}{M}) + (\overline{Z}) + H_2O \rightleftarrows MOH + ZH$$

und wir erhalten:

$$\frac{C_{MOH}\, C_{ZH}}{C_{(\overset{+}{M})}\, C_{(\overline{Z})}} = \text{Konst.},$$

d. h. also:

$$\frac{C_{Base}\, C_{Säure}}{C^2_{Salz}} = \text{Konst.}$$

Die Konzentration des Salzes, und das ist die wesentliche Differenz, tritt demnach nicht zur ersten, sondern zur zweiten Potenz auf.

Dem entsprechend würde auch, im Gegensatz zu den vorigen Fällen, die Hydrolyse von der Verdünnung unabhängig sein.

---

[1]) Arrhenius, Zeitschr. f. physik. Chem. 13, 407.

Folgende Tabelle[1]) enthält die diese Schlufsfolgerung bestätigenden Daten bei Anilinacetat. Die dafür aus der Leitfähigkeit bestimmten hydrolysierten Teile sind unter *s* angegeben, indem durch *V* das Volumen in Litern, worin sich ein Grammmolekül Anilinacetat befindet, angegeben ist:

V	12,5	25	50	100	200	400	800
s	0,454	0,442	0,436	0,449	0,444	0,446	0,431

Die Konstanz des Werthes *s* entspricht, wie bemerkt, der obigen Formel.

Bevor wir auf die hieran zu knüpfenden Rechnungen weiter eingehen, wollen wir einen Hauptfaktor mit berücksichtigen, der bei dieser hydrolytischen Dissociation eine grofse Rolle spielt, und zwar die Dissociation des Wassers selbst.

δ. Die elektrolytische Dissociation des Wassers und die Hydrolyse. Falls man sich nicht von vornherein der elektrolytischen Dissociationstheorie gegenüberstellt, ist wohl keine auf deren Boden gewonnene Errungenschaft so fesselnd, als die Einstimmigkeit, womit von ganz verschiedenen Seiten, nach ganz unabhängigen Methoden, die Gröfse der Wasserdissociation festgestellt wurde.

Ostwald[2]) berechnete dieselbe auf 1×10^{-7} bei -25^0 auf Grund der Bestimmung der elektromotorischen Kraft im Knallgaselement; demnach wäre also im Liter 1×10^{-7} Grammmol. als Ionen ($\overset{+}{H}$) und ($\overline{OH}$) vorhanden;

Arrhenius[3]) kam zu $1{,}1 \times 10^{-7}$, auf Grund von Shields Bestimmungen an Salzhydrolyse;

Wys[4]) schliefst $1{,}2 \times 10^{-7}$ aus der Esterificationsgeschwindigkeit im reinen Wasser;

Kohlrausch und Heydwiller[5]) erhielten $1{,}05 \times 10^{-7}$ aus der Leitfähigkeit des möglichst reinen Wassers.

---

[1]) Arrhenius-Walker, Zeitschr. f. physik. Chem. **5**, 20. — [2]) Ber. d. kgl. sächs. Ges. d. Wiss., Jan. 93; Zeitschr. f. phys. Chem. **11**, 521; Nernst, l. c. **14**, 155. — [3]) Ber. d. kgl. schwed. Akad. d. Wiss., Febr. 93; Zeitschr. f. physik. Chem. **11**, 827; Bredig, l. c. **11**, 829. — [4]) l. c. **11**, 492 (März 93), **12**, 514; v. Laar, l. c. **13**, 736. — [5]) Sitz, Ber. d. kgl. preufs. Akad. d. Wiss., März 94; Zeitschr. f. physik. Chem. **14**, 317; Tower, l. c. **18**, 47.

Bei einer derartigen Übereinstimmung ist es wohl kaum bedenklich, die Grundlage, worauf sämtliche obige Ergebnisse sich stützen, weiter zu verwenden.

Diese Grundauffassung[1]) kommt darauf hinaus, dafs im Wasser sich ein Gleichgewicht zwischen unzersetzten Molekülen und Ionen abspielt, entsprechend dem Symbol:

$$H_2O \rightleftarrows (\overset{+}{H}) + (\overline{OH}).$$

Hiervon ausgehend läfst sich nun aber eingehend die sogenannte Hydrolyse erörtern. Haben wir irgend ein Salz ZM, das hydrolytisch gespalten wird, so sind in der Lösung vorhanden:

das Salz ZM und dessen Ionen $(\overline{Z})$ und $(\overset{+}{M})$;

die Base MOH, die Säure ZH, das Wasser H_2O und deren Ionen, also neben den oben erwähnten noch $(\overset{+}{H})$ und $(\overline{OH})$.

Neben dem Hauptgleichgewicht zwischen den nicht dissociierten Bestandteilen:

$$ZM + H_2O \rightleftarrows ZH + MOH \quad \ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

spielen sich dann noch folgende Gleichgewichtserscheinungen ab:

$$ZH \rightleftarrows (\overline{Z}) + (\overset{+}{H}) \quad \ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

$$MOH \rightleftarrows (\overset{+}{M}) + (\overline{OH}) \quad \ldots\ldots \quad (3)$$

$$ZM \rightleftarrows (\overline{Z}) + (\overset{+}{M}) \quad \ldots\ldots\ldots \quad (4)$$

$$H_2O \rightleftarrows (\overset{+}{H}) + (\overline{OH}) \quad \ldots\ldots \quad (5)$$

Jedes dieser Gleichgewichte führt zu einer Beziehung, die jedoch nicht in allen Fällen bekannt ist.

Aus (1) geht wohl ohne weiteres hervor:

$$\frac{C_{ZH}\, C_{MOH}}{C_{ZM}} = K_1 \quad \ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

und aus (5)

$$C_H\, C_{OH} = K, \quad \ldots\ldots\ldots \quad (5)$$

welche Konstante aus den obigen Daten für das reine Wasser:

$$C_H = C_{OH} = 1{,}09 \times 10^{-7}$$

sich herausstellt als:

$$K = 1{,}09^2 \times 10^{-14} = 1{,}2 . 10^{-14}.$$

---

[1]) Arrhenius, Zeitschr. f. phys. Chem. 5, 16.

Die aus (2) und (3) hervorgehenden Beziehungen sind bekannt, falls es sich um schwache Säuren und Basen handelt:

$$\frac{C_Z\ C_H}{C_{ZH}} = K_2 \quad (2) \quad \text{und} \quad \frac{C_M\ C_{OH}}{C_{MOH}} = K_3 \quad (3)$$

Vorübergehend sei bemerkt, dafs sich aus diesen Beziehungen für die Salze von Säuren und Basen, die beide dem Dissociationsgesetze gehorchen, für Salze von schwachen Säuren und Basen also, mit Notwendigkeit ergiebt, dafs sie dem Dissociationsgesetz ebenfalls nachkommen müssen[1]), indem:

$$\frac{(1) \times (2) \times (3)}{(5)} \text{ ergiebt } \frac{C_Z\ C_M}{C_{ZM}} = \frac{K_1\ K_2\ K_3}{K} = \text{Konst.}$$

Für die Hydrolyse selbst sind nun aber wichtige Schlufsfolgerungen zu ziehen aus der Mitberücksichtigung der Wasserdissociation, Schlufsfolgerungen, die sich sehr einfach gestalten für den Grenzfall, dafs das Salz völlig gespalten ist und, falls die Base oder die Säure des betreffenden Salzes stark sind, auch darin eine völlige elektrolytische Dissociation angenommen werden darf.

Bei einem Salz aus starker Base und schwacher Säure ist im bezeichneten Grenzfall die freie Säure wesentlich ungespalten, die Base gespalten. Aus den Beziehungen:

$$\frac{C_Z C_H}{C_{ZH}} = K_2 \qquad \text{und} \qquad C_H\ C_{OH} = K$$

erhält man dann:

$$\frac{C_{OH}\ C_{ZH}}{C_Z} = \frac{K}{K_2},$$

worin C_{OH} der gespaltenen, also annähernd der freien Base und ebenso C_{ZH} der freien Säure, dieser ungespalten, entspricht; C_Z ist die Säuremenge, welche nicht im freien Zustande befindlich, also als Salz vorhanden ist, mit anderen Worten die Salzmenge.

Die schon früher erhaltene Beziehung (S. 124)

$$\frac{C_{Base}\ C_{Säure}}{C_{Salz}} = \text{Konst.}$$

ist also zurückgewonnen, unter nunmehriger Hinzufügung der Berechenbarkeit der betreffenden Konstante als Quotient der Disso-

---

[1]) Die Bestimmungen z. B. bei Anilinacetat (Zeitschr. f. phys. Chem. 5, 16) sind indes dieser Auffassung nicht günstig.

ciationskonstanten von Wasser und Säure. Die Richtigkeit dieser Schlufsfolgerung läfst sich prüfen.

Nach Shields'[1]) auf Verseifungsgeschwindigkeit gegründeten Bestimmungen ist die 0,0952 *n* Natriumacetatlösung bei 25° zu 0,008 Proz. hydrolysiert, also:

$$C_{Säure} = C_{Base} = 0{,}00008 \, . \, 0{,}0952$$
$$C_{Salz} = 0{,}0952 \; (1 - 0{,}00008) = 0{,}0952,$$

demnach die Konstante der Hydrolyse:

$$\frac{(0{,}00008 \, . \, 0{,}0952)^2}{0{,}0952} = 0{,}00008^2 \, . \, 0{,}0952 = 0{,}61 \, . \, 10^{-9} = \frac{K}{K_2}.$$

Die Dissociationskonstante des Wassers K ist nun $1{,}2 \, . \, 10^{-14}$, die der Essigsäure, alles bei 25°, $K_2 = 1{,}81 \, . \, 10^{-5}$, also:

$$\frac{K}{K_2} = \frac{1{,}2}{1{,}81} \; 10^{-9} = 0{,}66 \, . \, 10^{-9}.$$

Etwas unsicher sind allerdings diese Daten und Berechnungen noch[2]).

Hinzugefügt sei, dafs ganz wie für das Salz einer schwachen Säure in der Beziehung:

$$\frac{C_{Säure} \; C_{Base}}{C_{Salz}} = \text{Konst.}$$

die betreffende Konstante sich als Quotient der Dissociationskonstanten von Wasser (K) und Säure (K_2) zeigt:

$$\text{Konst.} = \frac{K}{K_2},$$

ebenso für das Salz einer schwachen Base, ein Ammoniaksalz z. B., auf Grund der Beziehungen:

$$\frac{C_M \; C_{OH}}{C_{MOH}} = K_3 \text{ und } C_H \; C_{OH} = K$$

erhalten wird:

$$\frac{C_{Base} \; C_{Säure}}{C_{Salz}} = \frac{C_{MOH} \; C_H}{C_M} = \frac{K}{K_3},$$

worin K_3 die Dissociationskonstante der Base ist[3]).

Für Salze wie Anilinacetat (S. 125) mit schwacher Säure und Base schliefslich ist:

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **12**, 184. — [2]) van Laar, l. c. **12**, 747; Morgan, l. c. **17**, 530. — [3]) Bredig, l. c. **11**, 829; **13**, 322.

$$\frac{C_M\, C_{OH}}{C_{MOH}} = K_3, \quad \frac{C_Z\, C_H}{C_{ZH}} = K_2, \quad C_H\, C_{OH} = K$$

und demnach:

$$\frac{C_{Base}\, C_{Säure}}{C^2_{Salz}} = \frac{C_{MOH}\, C_{ZH}}{C_M\, C_Z} = \frac{K}{K_3\, K_2}.$$

k. Die Avidität. Die Hydrolyse bildet den Übergang zu einer zweiten Form von Salzzerfall. Die Einwirkung des Wassers ist ja bei der Hydrolyse als die einer sehr schwachen Säure oder Base aufzufassen, welche die schwache Säure oder Base des aufgelösten Salzes zum Teil verdrängt. So schliefst sich denn bei der betreffenden Erscheinung derjenige Fall an, worin dem Salz irgend eine andere Säure oder Base beigefügt wird und eine entsprechende, aber weitergehende Zersetzung eintritt. Wählen wir Säurezusatz, so sind, falls das ursprüngliche Salz als $Z_1 M$ bezeichnet wird, die zugesetzte Säure als $Z_2 H$, in der Lösung zwei Salze vorhanden neben einem Teil der beiden Säuren im freien Zustand und ein Gleichgewicht spielt sich ab entsprechend dem Symbol:

$$Z_1 M + Z_2 H \rightleftarrows Z_2 M + Z_1 H.$$

Wird jedoch die Ionenspaltung mit berücksichtigt, so hängen damit neue Gleichgewichtserscheinungen zusammen, wobei sich die neuen, zur Berechnung notwendigen Beziehungen anschliefsen.

Zur Lösung der hier auftauchenden Probleme lassen sich zwei Wege verfolgen, die in einem bestimmten, etwas vereinfachten, experimentell geprüften Falle zu verfolgen sind.

Wir denken uns z. B. resp. a und b Grammmolekül von zwei schwachen Säuren $Z_1 H$ und $Z_2 H$, die also (erste Vereinfachung) Ostwalds Dissociationsgesetz gehorchen; daneben c Grammmolekül einer starken Base MOH, ungenügend zur Sättigung der beiden Säuren. Das Volumen der Gesamtlösung sei V Liter, und, als zweite Vereinfachung, wird angenommen, dafs die gebildeten Salze völlig dissociiert sind. Ohne Berücksichtigung der Dissociation haben wir dann:

x Grammmolekül des Salzes . . . . $Z_1 M$
$c - x$ „ „ „ . . . . $Z_2 M$
$a - x$ „ der Säure . . . . $Z_1 H$
$b - c + x$ „ „ „ . . . . $Z_2 H$

Bei Berücksichtigung der Ionenspaltung haben wir in der Lösung anzunehmen:

Verbindungen . . . . $Z_1 H$ und $Z_2 H$
Ionen . . . . Z_1, Z_2, M und H,

deren Mengenverhältnisse durch folgende Beziehungen festgelegt sind:

$$\frac{C_{Z_1} C_H}{C_{Z_1 H}} = K_1, \quad \frac{C_{Z_2} C_H}{C_{Z_2 H}} = K_2, \quad C_{Z_1 H} + C_{Z_1} = \frac{a}{V},$$

$$C_{Z_2 H} + C_{Z_2} = \frac{b}{V}, \quad C_{Z_1} + C_{Z_2} = C_M + C_H = \frac{c}{V} + C_H,$$

also sechs Gleichungen, welche die Berechnung der sechs Unbekannten erlauben und die damit zusammenhängenden Eigenschaften der Lösung. Die Inversionsgeschwindigkeit z. B. ist aus C_H berechenbar; die Leitfähigkeit aus C_H, C_M, C_{Z_1} und C_{Z_2}; der Gefrierpunkt aus der Summe sämtlicher Konzentrationen.

Fig. 46.

Schliefslich läfst sich durch eine Figur 46 die Zusammensetzung der Lösung verbildlichen, worin wieder die Gleichheit der Summe von negativen und positiven Ionen zum Ausdruck kommt. Bei einer derartigen Behandlungsweise fehlt aber jeder Einblick, der sich den üblichen Auffassungen anschliefst, wonach die Lösung als eine solche aufzufassen ist, welche die beiden Säuren zum Teil frei, zum Teil als Salz enthält.

Die zweite Behandlungsweise des betreffenden Problems füllt diese Lücke aus. Die Lösung wird in zwei Teilen mit resp. Volumen V_1 und V_2 getrennt gedacht; einerseits befindet sich die Säure $Z_1 H$, anderseits $Z_2 H$ und jetzt wird die Base MOH derart über beide verteilt, dafs zwei sogenannte isohydrische Lösungen entstehen, Lösungen also, worin die Wasserstoffionenkonzentration C_H die gleiche ist. Nach S. 116 ändert sich dann beim Zusammengiefsen der Lösungen das bestehende Gleichgewicht nicht und die Base bleibt also nach Mischung über die beiden Säuren verteilt wie sie es vor der Mischung war.

Fig. 47.

Wir haben jetzt folgende Beziehungen:

in V_1 sind vorhanden: $x MZ_1$ als M und Z_1, $(a-x)\ Z_1 H$, wovon $V_1 C_H$ als H und Z_1, also

$$C_H \frac{V_1 C_H + x}{V_1} : \frac{a - x - V_1 C_H}{V_1} = \frac{C_H (V_1 C_H + x)}{a - x - V_1 C_H} = K_1,$$

in V_2 sind vorhanden: $(c-x)\ MZ_2$ als M und Z_2, $(b-c+x)\ Z_2 H$, wovon $V_1 C_H$ als H und Z_2, also

$$\frac{C_H(V_2 C_H + c - x)}{b - c + x - V_2 C_H} = K_2$$

und

$$K_1 : K_2 = \frac{V_1 C_H + x}{a - x - V_1 C_H} : \frac{V_2 C_H + c - x}{b - c + x - V_2 C_H},$$

was sich, falls die gespaltenen Mengen $V_1 C_H$ und $V_2 C_H$ gering sind, vereinfacht zu:

$$K_1 : K_2 = \frac{x}{a - x} : \frac{c - x}{b - c + x},$$

oder, indem $x =$ Salz $Z_1 M$, $a - x =$ Säure $Z_1 H$, $c - x =$ Salz $Z_2 M$, $b - c + x =$ Säure $Z_2 H$

$$\frac{\text{Salz } Z_1 M \times \text{Säure } Z_2 H}{\text{Salz } Z_2 M \times \text{Säure } Z_1 H} = \frac{K_1}{K_2} = \text{Konst.},$$

was der Guldberg und Waageschen Auffassung entspricht, unter Hinzufügung, daſs die Konstante als Quotient der Dissociationskonstanten beider Säuren sich berechnen läſst.

Haben wir schlieſslich die einfachen Mengenverhältnisse, wie sie in Untersuchung kommen, falls die beiden Säuren und die Base in molekularem Verhältnis zusammengebracht sind, so wird:

$$a = b = c = 1 \text{ und } K_1 : K_2 = x^2 : (1 - x)^2,$$

mit anderen Worten das Teilungsverhältnis der Base zwischen den beiden Säuren $Z_1 H$ und $Z_2 H$ $(x : 1 - x)$ ist gleich der Quadratwurzel vom Quotienten der resp. Dissociationskonstanten $(\sqrt{K_1} : \sqrt{K_2})$, und so wird für die sogenannte Avidität der Säuren diese Funktion der betreffenden Konstanten das Maſs.

Es sei bemerkt, daſs sich diese Beziehung auch sofort aus den Grundgleichungen

$$\frac{C_{Z_1} C_H}{C_{Z_1 H}} = K_1 \text{ und } \frac{C_{Z_2} C_H}{C_{Z_2 H}} = K_2$$

erhalten läſst, ohne auf isohydrische Lösungen zurückzugreifen. Vernachlässigt man, wie gethan, die Wasserstoffionen, der ungespaltenen Säuremenge gegenüber, so ist:

$$C_{Z_1} = \text{Salz } Z_1 M, \quad C_{Z_1 H} = \text{Säure } Z_1 H, \quad C_{Z_2} = \text{Salz } Z_2 M,$$
$$C_{Z_2 H} = \text{Säure } Z_2 H$$

und der Quotient der beiden obigen Gleichungen wird unmittelbar:

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{\text{Salz } Z_1 M \times \text{Säure } Z_2 H}{\text{Salz } Z_2 M \times \text{Säure } Z_1 H}.$$

Diese Schluſsfolgerung läſst sich u. A. an den volumchemischen Aviditätsbestimmungen[1]) prüfen. Die nachfolgenden Daten seien dazu vorgeführt an der Hand eines bestimmten Beispiels, wodurch die Methode erläutert wird. Dieselbe stützt sich auf Bestimmungen des specifischen Gewichtes und ergab als Volumen eines Kilogramms einer jeden der nachfolgenden Lösungen bei 25°:

Lösung, enthaltend ein Grammmol. KOH	950,668 ccm
„ „ „ „ NO_3H . . .	966,623 „
Summe	1917,291 ccm
gefunden	1937,337 „
also Volumzunahme bei Salzbildung	20,046 ccm
Lösung, enthaltend ein Grammmol. KOH	950,668 ccm
„ „ „ „ $CHCl_2.CO_2H$	947,377 „
Summe	1898,045 ccm
gefunden	1910,991 „
also Volumzunahme bei Salzbildung	12,946 ccm

Völlige Umwandlung von Salpetersäure und dichloressigsaurem Kali in Salpeter und Dichloressigsäure entspricht also einer Volumzunahme von 20,046 — 12,946 = 7,1; die wirklich eintretende Volumänderung ergab sich aus einer dritten Bestimmung:

2 kg Lösung, enthaltend ein Grammmol. $CHCl_2.CO_2K$	1910,991 ccm
1 kg „ „ „ „ NO_3H . . .	966,623 „
	2877,614 ccm
nach Mischung gefunden	2883,285 „
Volumzunahme	5,671 ccm

[1]) Ostwald, Journ. f. prakt. Chem. 16, 396.

Also hat sich $\frac{5,671}{7,1} = 0,8$ von der Gesamtmenge umgewandelt, entsprechend der Gleichung:

$$CHCl_2 . CO_2K + NO_3H = 0,2\ (CHCl_2 . CO_2K + NO_3H) + 0,8\ (NO_3K + CHCl_2 . CO_2H),$$

das Teilungsverhältnis, die relative Avidität, ist also:

Salpetersäure: Dichloressigsäure = 0,8 : 0,2 = 4 : 1.

In der folgenden Tabelle[1]) sind die den ersteren beiden Säuren zufallenden Baseanteile x (was also oben 0,8 ist) zusammengestellt mit den dafür aus der Beziehung $x : 1 - x = \sqrt{K_1} : \sqrt{K_2}$ berechneten Werten, worin $K_1 = 0,0214$:

		K_2	x gefunden	x berechnet
Ameisensäure:	Milchsäure	0,0138	0,54	0,56
„	Essigsäure . . .	0,018	0,76	0,75
„	Buttersäure . . .	0,00149	0,8	0,79
„	Isobuttersäure .	0,00144	0,81	0,79
„	Propionsäure . . .	0,00134	0,79	0,8

1. **Der doppelte Umtausch.** Werden zwei Salze ohne gemeinschaftliches Ion, z. B. NaCl und NO_3K, zusammen in Lösung gegeben, so kann bekanntlich eine Umwandlung vor sich gehen, die als doppelter Umtausch bezeichnet wird und nach gewöhnlicher Auffassung zu einem Gleichgewicht der folgenden Form führt:

$$NaCl + NO_3K \rightleftarrows KCl + NO_3Na.$$

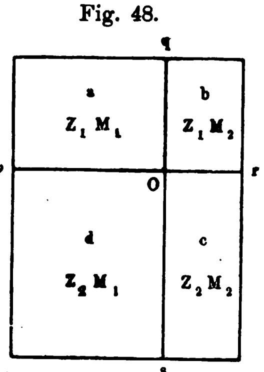
Bringt man die Annahme von Ionenspaltung mit hinein, so ist zunächst der einfachste Fall von ziemlich totaler Spaltung zu betrachten. Es handelt sich dann um Salze von starken Säuren und Basen wie im obigen Beispiel, und Umtausch findet nicht statt, vielmehr enthält die Lösung die Ionen, die schon von vornherein in jeder der betreffenden ungemischten Salzlösungen vorhanden waren: $(\overset{+}{Na})$, $(\overline{Cl})$, $(\overset{+}{K})$ und $(\overline{NO_3})$.

Sind entweder Säure oder Base schwach, so hat man mit Salzen zu thun, wovon die Dissociationsverhältnisse noch nicht genügend aufgeklärt sind, und dies wird erst der Fall, sobald beide, Säure und Base, schwach sind und dem Dissociationsgesetz

[1]) Arrhenius, Zeitschr. f. phys. Chem. 5, 14.

gehorchen. Dies ist dann mit dem Salze nach S. 128 auch der Fall und so kann mit Arrhenius[1]) der Satz der isohydrischen Lösungen weiter durchgeführt werden. Die mögliche hydrolytische Dissociation bleibe dabei unberücksichtigt.

Fig. 48.



Wir denken uns die gemischte Salzlösung entstanden aus den vier Lösungen der resp. Salze $Z_1 M_1$, $Z_1 M_2$, $Z_2 M_2$, $Z_2 M_1$ in derartiger Menge und Verdünnung, dafs bei der Mischung keine Gleichgewichtsverschiebung erfolgt. Dazu sind einerseits die Volumina a, b, c und d derart zu wählen, dafs $ac = bd$, was der Fall ist in der Figur 48, indem $a = Op \times Oq$, $c = Or \times Os$, $b = Oq \times Or$, $d = Op \times Os$.

Die zweite Bedingung, dafs beim Zusammengiefsen der vier Lösungen keine Gleichgewichtsverschiebung eintritt, ist, wie schon früher gezeigt (S. 116), dafs die Ionenkonzentrationen gleich sind, also:

$$C_{Z_1} = C_{M_1} = C_{Z_2} = C_{M_2} = C.$$

Zur Prüfung dieses Satzes seien die ungespaltenen Mengen in a, b, c und d resp. durch x, y, z und v vorgestellt. In a ist dann, neben $x Z_1 M_1$, $a C Z_1$ und $a C M_1$, also:

$$\frac{x}{a C^2} = k_a \quad \text{oder} \quad x = k_a a C^2.$$

Bleibt nach Zusammengiefsen alles ungeändert, so ist:

die Konzentration von $Z_1 M_1$ geworden $\frac{x}{a+b+c+d}$ statt $\frac{x}{a}$

" " " M_1 ist jetzt $C \frac{a+d}{a+b+c+d}$

" " " Z_1 ist jetzt $C \frac{a+b}{a+b+c+d}$.

Damit ist aber die Gleichgewichtsbedingung:

$$\frac{x}{a+b+c+d} = k_a C^2 \frac{(a+d)(a+b)}{(a+b+c+d)^2}$$

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem 2, 293.

erfüllt, denn

$$(a+d)(a+b) = a^2 + ab + ad + db = a^2 + ab + ad + ac = a(a+b+c+d)$$

macht diese Beziehung zu $x = k_a a C^2$, welche ja erfüllt ist.

Nun läfst sich aber aus den zwei Bedingungen für Isohydrie

$$ac = bd \text{ und } C_{Z_1} = C_{M_1} = C_{Z_2} = C_{M_2}$$

eine Schlufsfolgerung herleiten, die einer einfachen physikalischen Deutung fähig ist:

$$(a\,C_{Z_1})(c\,C_{M_2}) = (b\,C_{Z_1})(d\,C_{M_1}),$$

worin

$a\,C_{Z_1}$	der gespaltene Teil des Salzes $Z_1 M_1$
$c\,C_{M_2}$	„ „ „ „ „ $Z_2 M_2$
$b\,C_{Z_1}$	„ „ „ „ „ $Z_1 M_2$
$d\,C_{M_1}$	„ „ „ „ „ $Z_2 M_1$

also Gleichheit in den Produkten der gespaltenen Teile reziproker Salzpaare.

2. Einflufs der Temperatur auf das homogene Gleichgewicht.

a. Die Gase, theoretisch erörtert. Als einfaches Resultat bezüglich des Einflusses der Temperatur auf das chemische Gleichgewicht wird bei Anwendung der Thermodynamik erhalten, dafs nur die Konstante, welche die oben erwähnten Gleichgewichtserscheinungen bei bestimmter Temperatur beherrschte, von Temperaturänderung beeinflufst wird. Wählt man dabei für die Verhältnisse bei bestimmter Temperatur den früheren Ausdruck, worin jetzt jedoch natürliche Logarithmen auftreten:

$$\Sigma\, n l . C = k$$

(die auf das erste System bezüglichen Glieder negativ), so erhält das Temperaturgesetz die folgende Form:

$$\frac{d.k}{d.T} = \frac{q}{2T^2},$$

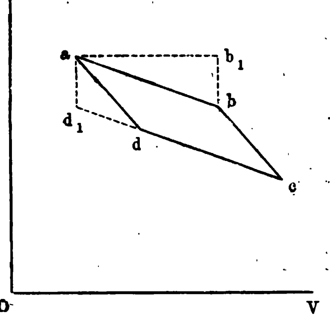
worin q die innere Wärme[1]), welche entwickelt wird, falls die

[1]) Also die Wärme, welche entwickelt wird ohne äufsere Arbeitsleistung, mit anderen Worten, falls die Umwandlung sich bei konstantem Volumen vollzieht.

kilogrammmolekulare Menge des zweiten Systems sich in das erste verwandelt.

Zur Ableitung der betreffenden Beziehung müssen wir den S. 11 behandelten Kreisprozefs, der sich auf den einfachen Fall bezog, dafs die isothermische Verwandlung ohne Druckänderung vor sich ging, für einen etwas allgemeineren Fall umändern. Wieder haben wir die vier bekannten reversibelen Umwandlungen wie dort, die den Kreisprozefs, entsprechend *abcd* der Figur 49, umschliefsen. Wieder entspricht der Inhalt dieses Vierecks der geleisteten Arbeit in Kilogrammmetern, deren Gröfse nach dem zweiten Satz der Thermodynamik gleich der in der ersten isothermischen Verwandlung *ab* mitgeteilten Wärme entspricht, multipliziert mit $\frac{d.T}{T}$.

Fig. 49.



Der in Rede stehende Inhalt ist:

$$ab_1 \times ad_1,$$

worin

$$ab_1 = d.V$$

und ad_1 die eine Temperaturabnahme $d.T$ bei konstantem Volumen begleitende Druckabnahme, also

$$ad_1 = \left(\frac{\delta.P}{\delta.T}\right)_V d.T.$$

Stellen wir schliefslich die Wärme, welche bei konstanter Temperatur T mitgeteilt werden mufs, um eine Volumvergröfserung $d.V$ zu bewirken, vor durch:

$$\left(\frac{\delta.\varphi}{\delta.v}\right)_T d.V,$$

so ist

$$ab_1 \times ad_1 = \left(\frac{\delta.P}{\delta.T}\right)_V d.T\, d.V$$

in Kilogrammmetern, also:

$$A\left(\frac{\delta.P}{\delta.T}\right)_V d.T\, d.V$$

in Kalorieen, wonach:

$$A\left(\frac{\delta.P}{\delta.T}\right)_V d.T\,d.V = \left(\frac{\delta.\varphi}{\delta.V}\right)_T d.V\,\frac{d.T}{T}$$

oder

$$A\left(\frac{\delta.P}{\delta.T}\right)_V = \frac{1}{T}\left(\frac{\delta.\varphi}{\delta.V}\right)_T \quad \ldots\ldots \quad (1)$$

Denken wir uns jetzt eine Umwandlung in ganz allgemeiner Form:

$$n_1' M_1' + n_1'' M_1'' + \text{u. s. w.} = n_2' M_2' + n_2'' M_2'' + \text{u. s. w.},$$

worin n die Molekülzahlen, M die Molekülformeln vorstellen resp. n_1 und M_1 beim ersten, n_2 und M_2 beim zweiten System. Sind beim Gleichgewicht von der kilogrammmolekularen Menge des ersten Systems x umgewandelt, also $1 - x$ noch vorhanden, so ist für jedes Kilogrammmolekül (S. 13):

$$ApV = 2T,$$

worin p der Partialdruck, also für die Gesamtheit:

$$APV = 2\,[n_1(1-x) + n_2 x]\,T, \quad \ldots\ldots \quad (2)$$

worin P der Totaldruck, während:

$$n_1 = n_1' + n_1'' + \text{u. s. w.},\ n_2 = n_2' + n_2'' + \text{u. s. w.}$$

Eine dritte Überlegung bringt $\left(\frac{\delta.\varphi}{\delta.V}\right)_T d.V$ in Beziehung zur Wärme q, welche ohne Arbeitsleistung entwickelt wird, falls die kilogrammmolekulare Menge des ersten Systems sich aus dem zweiten bildet. Zunächst ist dann von $\left(\frac{\delta.\varphi}{\delta.V}\right)_T d.V$ die der äufseren Arbeit entsprechende Wärmemenge $AP\,d.V$ abzuziehen und diese Differenz entspricht dann q für die Menge $\left(\frac{\delta.x}{\delta.V}\right)_T d.V$, welche sich bei der Volumvermehrung $d.V$ umwandelt, also:

$$q\left(\frac{\delta.x}{\delta.V}\right)_T d.V = \left(\frac{\delta.\varphi}{\delta.V}\right)_T d.V - AP\,d.V$$

oder

$$q\left(\frac{\delta.x}{\delta.V}\right)_T = \left(\frac{\delta.\varphi}{\delta.V}\right)_T - AP. \quad \ldots\ldots \quad (3)$$

Die Beziehung zwischen x und V wird schliefslich gegeben durch die Gleichung:

$$\Sigma\, n\, l.C = k,$$

welche zu:

$$\Sigma n_2 l \frac{1-x}{V} - \Sigma n_1 l \frac{x}{V} = k \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

wird.

Substituieren wir jetzt, nach (2)

$$A\left(\frac{\delta . P}{\delta . T}\right)_V = \frac{2}{V}[n_1(1-x) + n_2 x] + \frac{2T}{V}(n_2 - n_1)\left(\frac{\delta . x}{\delta . T}\right)_V$$

und nach (3)

$$\frac{1}{T}\left(\frac{\delta . \varphi}{\delta . V}\right)_T = \frac{q}{T}\left(\frac{\delta . x}{\delta . V}\right)_T + \frac{AP}{T}$$

$$= \frac{q}{T}\left(\frac{\delta . x}{\delta . V}\right)_T + \frac{2}{V}[n_1(1-x) + n_2 x],$$

in die Grundgleichung (1), so entsteht

$$\frac{2T}{V}(n_2 - n_1)\left(\frac{\delta . x}{\delta . T}\right)_V = \frac{q}{T}\left(\frac{\delta . x}{\delta . V}\right)_T,$$

worin nach (4), falls es sich um natürliche Logarithmen handelt:

$$\left(\frac{n_2}{1-x} - \frac{n_1}{x}\right)\left(\frac{\delta . x}{\delta . T}\right)_V = \frac{d . k}{d . T} \quad \text{und}$$

$$\left(\frac{n_2}{1-x} - \frac{n_1}{x}\right)\left(\frac{\delta . x}{\delta . V}\right)_T = \frac{n_2 - n_1}{V},$$

also:

$$\frac{d . k}{d . T} = \frac{q}{2T^2}.$$

b. Die Gase. Anwendungen. Das Stickstoffperoxyd. Zur Anwendung der obigen Gleichung sei die schon früher (S. 105) behandelte Gleichgewichtserscheinung in Stickstoffperoxyd gewählt, welche sich entsprechend dem Symbol

$$N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2$$

abspielt.

Es entspricht dann q der Wärmemenge, welche entwickelt wird, falls die kilogrammmolekulare Menge, also 92 kg N_2O_4 sich aus $2NO_2$ bildet ohne gleichzeitige Arbeitsleistung; andrerseits ist k gegeben durch:

$$\Sigma\, nl . C = k,$$

worin die auf das erste System bezüglichen Glieder negativ zu nehmen sind. Danach ist:

$$k = 2l . C_{NO_2} - l . C_{N_2O_4} = 2l \cdot \frac{x}{V} - l \cdot \frac{1-x}{V} = l\frac{x^2}{V(1-x)},$$

worin x die in NO_2 umgewandelte Menge ist.

Integrieren wir die Gleichung, unter Vernachlässigung der geringen Änderung von q mit der Temperatur, so entsteht:

$$k_1 - k_2 = \frac{q}{2}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

oder

$$\frac{q}{2}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) = l\,\frac{x_1^2\,(1-x_2)\,V_2}{x_2^2\,(1-x_1)\,V_1}.$$

Der in NO_2 umgewandelte Teil x berechnet sich, nach S. 107 aus der auf Luft bezogenen Dichte D vermittelst der Beziehung:

$$x = \frac{3{,}179}{D} - 1,$$

während V sich aus der Formel:

$$A\,P\,V = 2\,(1 + x)\,T$$

ergiebt, und indem in den anzuführenden Versuchen bei konstantem (atmosphärischem) Druck gearbeitet wurde, wird:

$$V_2 : V_1 = (1 + x_2)\,T_2 : (1 + x_1)\,T_1.$$

Entsprechend ist:

$$\frac{q}{2}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) = l\,\frac{x_1^2\,(1-x_2^2)\,T_2}{x_2^2\,(1-x_1^2)\,T_1}.$$

Folgende Tabelle enthält die nötigen Versuchsdaten zur Berechnung von q[1]:

$T = 273 +$	$D =$	$x =$	
26,7	2,65	0,1996	$q = 12900.$
111,3	1,65	0,9267	

Die Prüfung der gefundenen Beziehung wird durchgeführt, indem der daraus berechnete q-Wert mit dem kalorimetrisch erhaltenen verglichen wird. Annähernd läfst sich letzterer aus den Versuchen von Berthelot und Ogier[2]) ableiten, wobei die specifische Wärme des Stickstoffperoxyds bei Atmosphärendruck zwischen 27° und 150° bestimmt wurde. In diesem Temperaturintervall werden von 92 kg 12620 Kalorieen absorbiert.

Diese Wärmemenge setzt sich aus drei Teilen α, β und γ zusammen, entsprechend drei durch dieselbe bewirkten Änderungen:

α) Erhöhung der Temperatur von 27° auf 150°. Die dazu angewandte Wärmemenge läfst sich auch aus der specifischen Wärme

---

1) Deville und Troost, Compt. rend. 64, 237. — 2) Bull. de la soc. chim. 37, 435.

des Stickstoffperoxyds bei hohen Temperaturen (16,86 pro 92 kg) berechnen, da dann zur Dissociation keine Wärme angewandt wird; also:

$$\alpha = 16{,}86\,(150-27) = 2074.$$

β) Volumvermehrung, welche die Abspaltung in NO_2 begleitet und eine Wärmemenge in äufsere Arbeit verwandelt, entsprechend:

$$\beta = (x_2 - x_1)\, 2\, T = 577.$$

γ) Umwandlung von $x_2 - x_1$ Kilogrammmolekül N_2O_4 in NO_2, entsprechend also:

$$q\,(x_2 - x_1) = 12620 - (2074 + 577),$$

wonach $q = 12500$ gefunden wird, in guter Übereinstimmung mit dem oben erhaltenen Wert 12900.

c. Die Lösungen von Nichtelektrolyten. Die Esterifikation. Zunächst sei bemerkt, dafs die Grundgleichungen:

$$\Sigma n l . C = k \text{ und } \frac{d.k}{d.T} = \frac{q}{2\,T^2},$$

welche bei verdünnten Gasen Anwendung finden, für Flüssigkeiten ebenfalls Gültigkeit besitzen. Die erste der beiden Gleichungen wurde schon S. 107 entwickelt und die zweite läfst sich in entsprechender Weise wie auf S. 137 für Lösungen von Nichtelektrolyten erhalten, falls statt Gasdruck der osmotische Druck bei der Beweisführung benutzt wird und die entsprechenden Gesetze des osmotischen Druckes zur Anwendung kommen.

Zur Prüfung läfst sich wiederum q aus der Gleichgewichtsverschiebung und aus der kalorimetrischen Beobachtung bestimmen und es sei hier diesbezüglich auf eine eigentümliche Schlufsfolgerung der Theorie hingewiesen, die sich auch beim Studium des Esterifikationsgleichgewichts bestätigt fand. Nach kalorimetrischen Beobachtungen [1]) ist die Esterifikation:

$$C_2H_6O + C_2H_4O_2 = C_2H_3O_2C_2H_5 + H_2O$$

nicht von nennenswerter Wärmetönung begleitet; also

$$q = 0.$$

---

[1]) Bull. de la soc. chim. 31, 352.

Dementsprechend ist auch $\frac{d.k}{d.T} = 0$, d. h. das Gleichgewicht wird durch Temperaturänderung nicht verschoben und so stellte sich auch heraus, dafs, während bei 10° 65,2 Proz. in Ester umgewandelt wird beim Ausgehen von Essigsäure und Aethylalkohol in äquivalenter Menge, bei 220° dieselbe Grenze (66,5 Proz.) besteht[1].

d. **Die Lösungen von Halbelektrolyten.** Bei den schwachen Basen und Säuren erlaubt die Anwendbarkeit des Ostwaldschen Dissociationsgesetzes das Ansetzen der thermodynamischen Formel:

$$\frac{d.k}{d.T} = \frac{q}{2T^2}.$$

Entsprechend dem Gleichgewichtssymbol für Essigsäure z. B.:

$$C_2H_4O_2 \rightleftarrows (\overset{+}{H}) + (C_2\overset{-}{H}_3O_2)$$

wird die Formel

$$k = \Sigma n l . C$$

zu

$$k = l.C_H + l.C_{C_2H_3O_2} - l.C_{C_2H_4O_2}.$$

Ist das Grammmolekül in V Litern enthalten, so wird:

$$C_H = C_{C_2H_3O_2} = \frac{\mu}{V\mu_\infty} \quad \text{und} \quad C_{C_2H_4O_2} = \frac{1}{V}\left(1 - \frac{\mu}{\mu_\infty}\right)$$

(μ die molekulare Leitfähigkeit der Säurelösung; μ_∞ deren Endwert bei unendlicher Verdünnung S. 113) und

$$k = l\frac{\mu^2}{\mu_\infty V(\mu_\infty - \mu)} = l.K.$$

Der unter dem Logarithmenzeichen befindliche K-Wert, dessen Konstanz bei gegebener Temperatur schon früher gezeigt wurde (S. 113), stellte sich bei 10° und 40° im Mittel heraus, wie die folgende Tabelle angiebt[2]. Daraus sind dann die q-Werte berechnet nach:

---

[1]) Berthelot, Essai de micanique chimique 2, 73. — [2]) Arrhenius, Zeitschr. f. physik. Chem. 4, 96; 9, 339; Jahn, l. c. 16, 72; Euler, l. c. 21, 257; Baur, l. c. 23, 409.

$$q\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)=2l.\frac{K_2}{K_1}$$

Säure	K_1 (10°)	K_2 (40°)	q
Essigsäure	0,0000179	0,0000187	257
Propionsäure	0,0000138	0,0000141	126
Buttersäure	0,0000166	0,0000162	—144

Hier entspricht also q der Wärme, welche sich ohne Arbeitsleistung entwickelt, falls das Kilogrammmolekül der Säure sich in verdünnter Lösung bei etwa $25^0 = \frac{10+40}{2}$ aus den Ionen bildet.

Kalorimetrisch bestimmt sich dieser Wert als Differenz zwischen den Neutralisationswärmen N_1 und N_2 von verdünnter Salpeter- und z. B. Essigsäure mit einer verdünnten starken Base. Dann haben wir:

$$NO_3H + NaOH = NO_3Na + H_2O \; . \; . \; . \; . \; . \; N_1$$
$$C_2H_4O_2 + NaOH = C_2H_3NaO_2 + H_2O \; . \; . \; . \; . \; . \; N_2$$

und, berücksichtigend, dafs Salpetersäure und die Natriumsalze ziemlich vollständig, Essigsäure dagegen kaum gespalten ist in einer Lösung, wie sie Thomsen bei seinen kalorimetrischen Versuchen anwandte (1 Grammmolekül Säure resp. Base in 200 Grammmolekül Wasser), gestalten sich die obigen Ausdrücke folgenderweise um:

$$H + OH = H_2O \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; N_1$$
$$C_2H_4O_2 + OH = C_2H_3O + H_2O \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; N_2$$
$$\text{Differenz } H + C_2H_3O_2 = C_2H_4O_2 \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; N_1 - N_2 = q$$

Entsprechend obigem Befunde für q sind auch diese $N_1 - N_2$-Werte sehr klein:

Essigsäure . . . . $N_1 - N_2 = 13680 - 13400 = 280$
Propionsäure . . . . . . $N_1 - N_2 = 13680 - 13480 = 200$
Buttersäure . . . . . . $N_1 - N_2 = 13680 - 13800 = -120$

und haben bei Essig- und Propionsäure den entsprechenden positiven, bei Buttersäure den negativen Wert.

B. Das heterogene Gleichgewicht.

1. Verhältnisse bei konstanter Temperatur.

a. Anwesenheit von Gasen. Die Gleichung, welche als Grundlage bei Behandlung des homogenen Gleichgewichts diente:

$$\Sigma n l . C = k$$

läfst sich auch auf das heterogene Gleichgewicht anwenden, wobei also neben (verdünnten) Gasen, z. B. feste Körper auftreten, wie beim Gleichgewicht zwischen Eisen, Wasserdampf, Eisenoxydul und Wasserstoff, entsprechend dem Symbol:

$$Fe + H_2O \rightleftarrows FeO + H_2,$$

sogar ist hier eine Vereinfachung dadurch möglich, dafs die fest anwesenden Körper nicht unter $\Sigma n l . C$ vertreten zu sein brauchen.

Die Zulässigkeit dieser Abänderung geht daraus hervor, dafs die Konzentration des betreffenden fest vorhandenen Körpers im Gasgemisch, worin sich das Gleichgewicht abspielt, einen der Sättigung resp. Maximaltension entsprechenden Wert besitzt und deshalb das darauf bezügliche Glied $n l . C$ ohnehin als konstant in der obigen Gleichung (S. 143) nach rechts gebracht werden kann. Ohne die hierbei notwendige Annahme einer Maximaltension läfst sich jedoch die abgeänderte Gleichgewichtsbedingung ebenfalls erhalten, indem man den früher (S. 100) beschriebenen Kreisprozefs durchführt, sich dann aber in den Abteilungen *A* und *B* der Fig. 44 ein Überschufs von Fe und FeO, resp. der festen Körper, denkt. Was davon dann im einen Sinne in *A* umgewandelt wird, bildet sich in *B* durch Umwandlung im entgegengesetzten Sinne wieder zurück.

Bei Anwendung der obigen Grundgleichung sei zunächst auf eine allgemeine Schlufsfolgerung hingewiesen und zwar dafs, falls als Gas oder Dampf nur ein einziger Körper vorhanden ist, der in festem Zustande fehlt, dessen Konzentration bei gegebener Temperatur konstant sein mufs, also auch die Tension. Die Erscheinung schliefst sich also in diesen Fällen, durch das Auftreten einer Maximaltension, bei der einfachen Verdampfung an. Dahin gehört z. B. das Auftreten einer Maximaltension bei teilweisem Zerfall von Calciumcarbonat:

$$CO_3Ca \rightleftarrows CO_2 + CaO,$$

wobei nur Kohlensäure in nicht kondensiertem Zustande vorhanden ist. Ebenso die früher (S. 51) behandelte Maximaltension von Hydraten, wobei nur Wasserdampf in diesem Falle verkehrt.

Sind im gasförmigen Teil mehrere Gase oder Dämpfe vorhanden, die nicht auch kondensiert auftreten, so führt die Grundgleichung zu einer die resp. Konzentrationen verbindenden Beziehung, die z. B. im obigen Fall der teilweisen Eisenoxydation sich auf:

$$l.C_{H_2} - l.C_{H_2O} = k \quad \text{oder} \quad P_{H_2} : P_{H_2O} = \text{Konst.}$$

herausstellt, wonach also das Verhältnis zwischen Partialdruck von Wasserstoff und Wasserdampf ein konstantes ist, was auch aus folgenden Daten hervorgeht:

Temperatur 200° [1])

Druck des Wasserstoffs (P_{H_2})	Druck des Wasserdampfs (P_{H_2O})	$P_{H_2} : P_{H_2O}$
95,9 Mill.	4,6 Mill.	20,8
195,3 „	9,7 „	20,1

Entsprechend stellte sich beim Gleichgewicht zwischen Ammoniumcarbonat einerseits, Kohlensäure und Ammoniak anderseits [2]), letztere in wechselndem, durch absichtlichen Zusatz erhaltenem Mengenverhältnisse heraus.

$$P_{CO_2} P^2_{NH_3} = \text{Konst.}$$

wie sich aus dem Gleichgewichtssymbol:

$$CO_2N_2H_6 \rightleftarrows CO_2 + 2\,NH_3$$

und der obigen Bedingung ableiten läfst.

b. Anwesenheit von Lösungen. Nichtelektrolyten. Da kaum Anwendungen auf diesem Gebiete aufzuweisen sind, genügt es, auf die zu erwartenden Gesetzmäfsigkeiten kurz hinzuweisen, was leicht durchführbar ist, da die Grundgleichung:

$$\Sigma n l.C = k$$

auch anwendbar ist, falls eine verdünnte Lösung in Berührung mit eventuell teilweise darin gelösten einheitlichen Körpern vorhanden gedacht wird. Die Ableitung läfst sich ganz nach S. 100 durchführen, unter Rücksicht auf die oben wegen der fest vorhandenen Substanz zu treffende Abänderung. Die darauf bezüglichen Konzentrationen verschwinden dann aus der Grund-

[1]) Debray, Compt. rend. 88, 1341. — [2]) Horstmann, Ann. d. Chem. und Pharm. 187.

gleichung, die somit schliefslich nur diejenigen Körper umfafst, die ausschliefslich in gelöstem Zustande vorhanden sind.

c. Anwesenheit von Lösungen. Halbelektrolyten. Wie S. 114 erörtert, führt Zusatz eines Halbelektrolyten, z. B. Essigsäure in einer Lösung eines zweiten Halbelektrolyten, z. B. Ameisensäure, eine Gleichgewichtsverschiebung herbei, indem die Menge des mit der Ameisensäure Gleichgewicht haltenden H-Ions durch von der Essigsäure abgespaltene H-Ionen vermehrt wird. Die betreffende Verschiebung läfst sich aus Ostwalds Verdünnungsgesetz berechnen und wurde auch experimentell zurückgefunden. Ein ähnlicher Fall bietet sich in einer mehr handgreiflichen Weise, falls eine der beiden Säuren bis zur Sättigung vorhanden ist, indem dann die betreffende Gleichgewichtsverschiebung sich durch ein thatsächliches Ausfallen kundgiebt. Rechnerisch verfolgen läfst sich die Erscheinung wieder bei genügend verdünnter Lösung, wozu also die bis zur Sättigung vorhandene Säure eine ziemlich wenig lösliche sein mufs, z. B. α-Bromisozimmtsäure [1]). Deren Löslichkeit (in Grammmolekülen pro Liter) zeigte sich bei 25° herabgedrückt, z. B. durch (ebenfalls der Menge nach in Grammmolekülen pro Liter ausgedrückte) Oxanilsäure, wie folgende Tabelle angiebt:

Zusatz (A)	Löslichkeit gefunden	Löslichkeit berechnet (C)
0	0,0176	—
0,0272	0,014	0,0136
0,0524	0,0129	0,012

Die entsprechende Gleichgewichtsverschiebung ist durch folgende Gleichung gegeben:

Die Dissociationskonstante der Bromisozimmtsäure ist 0,0144, also ist in der gesättigten Lösung ungespalten vorhanden ein Anteil, der sich als $1 - x$ aus der folgenden Gleichung ergiebt:

$$\frac{(0{,}0176\,x)^2}{0{,}0176\,(1-x)} = \frac{0{,}0176\,x^2}{1-x} = 0{,}0144 \qquad 1 - x = 0{,}416.$$

Diese Menge, in Grammmolekülen pro Liter $0{,}0176 . 0{,}416 = 0{,}00732$, entspricht Sättigung an ungespaltener Säure und bleibt auch

[1]) Noyes, Zeitschr. f. phys. Chem. 6, 245.

nach Zusatz von Oxanilsäure vorhanden, während nur der gespaltene Teil sich ändert.

Setzen wir also die Gesamtkonzentration C, so sind in Lösung

α-Bromisozimmtsäureionen . . . . . $C - 0{,}00732$
H-Ionen . . . . $C - 0{,}00732$,

die Gesamtoxanilsäure sei A, wovon a gespalten, also:

ungespaltene Oxanilsäure . . . $A - a$
Oxanilsäureionen . . . . a
H-Ionen . . . . a.

Obige Gleichung wird dann bei gleichzeitiger Anwesenheit beider Säuren:

$$\frac{(C - 0{,}00732)(C - 0{,}00732 + a)}{0{,}00732} = 0{,}0144$$

$$\text{oder } (C - 0{,}00732)(C - 0{,}00732 + a) = 0{,}0_3 1054,$$

zweitens, da die Dissociationskonstante der Oxanilsäure 0,0118 ist:

$$a(C - 0{,}00732 + a) = 0{,}0118(A - a).$$

Aus beiden Gleichungen, worin A bekannt ist, C und a unbekannt sind, läſst sich C berechnen und ist in die obige dritte Kolumne eingefügt.

d. Anwesenheit von Lösungen. Elektrolyten. Hat man mit Lösungen von Elektrolyten zu thun, von elektrolytisch dissociierten Körpern also, wobei das Dissociationsgesetz noch nicht aufgeklärt ist, was bei Salzen, starken Säuren und Basen der Fall ist, so ist eine erschöpfende Behandlung nur möglich falls totale Spaltung in Ionen vorliegt; diese Ionen sind dann in den betreffenden Gleichungen als Moleküle zu betrachten und die Grundgleichung:

$$\Sigma n l \,.\, C = k$$

anzusetzen, wovon auch nachträglich Anwendungen vorzuführen sind. Ist die Ionenspaltung unvollständig, so lassen sich nur annähernde Rechnungen ausführen, die dennoch erlauben, einen ziemlich zutreffenden Einblick in die Sachlage zu bekommen.

Eine diesbezügliche Methode, welche aus der Zeit herrührt, worin die elektrolytische Dissociationstheorie sich noch nicht

geltend gemacht hatte, ruht auf der folgenden Grundlage. Handelt es sich um einen Elektrolyt, so ist die Beziehung

$$APV = 2T$$

unzutreffend, denn der osmotische Druck hat durch die Spaltung einen abnormal hohen Wert. Obiger Ausdruck ist daher in:

$$APV = 2iT$$

umzuändern, worin i angiebt, um wieviel mal durch die Spaltung sich die Molekülzahl resp. der Druck vermehrt hat. Nach S. 114 ist dieser i-Wert u. A. als Quotient der gefundenen molekularen Erniedrigung t_M und des Normalwerts 18,7 berechenbar:

$$i = \frac{t_M}{18{,}7},$$

sie stellt sich, aus der Leitfähigkeit abgeleitet, heraus als (S. 119):

$$i = 1 + (\alpha - 1)\frac{\mu}{\mu_\infty},$$

wenn α die Ionenzahl, worin das Molekül zerfällt.

Wird nun obige Gleichung ($AVP = 2iT$) in der Herleitung der Beziehung (S. 98)

$$\Sigma n l . C = k,$$

statt $AVP = 2T$ angesetzt, und die Änderung von i mit dem Volumen vernachlässigt, so entsteht:

$$\Sigma n i l . C = k.$$

Als Beispiel sei die Löslichkeit des Calciumcarbonats in kohlensäurehaltigem Wasser unter wechselndem Druck (P) der Kohlensäure vorgeführt. In der Lösung handelt es sich dabei wohl um ein Gleichgewicht nach folgendem Symbol:

$$CO_3Ca + CO_3H_2 \rightleftarrows (CO_3H)_2Ca.$$

Wir erwarten also, da für Kohlensäure als undissociiert $i = 1$ ist, für Calciumhydrocarbonat aus Gefrierpunktsbestimmung $i = 2{,}56$ gefunden wurde:

$$l . C_{CO_3H_2} - 2{,}56\, l\, C_{(CO_3H)_2Ca} = k,$$

was zu

$$A = c P^{0,39}$$

führt, worin A die gelöste Kalkmenge, entsprechend $C_{(CO_3H)_2Ca}$, P der Druck, entsprechend $C_{CO_3H_2}$ vorstellt, c eine Konstante; mit anderen Worten, die gelöste Kalkmenge ist dem Kohlensäuredruck

zur Potenz 0,39 proportional. Auffällig war von Schloesing[1]) dieselbe Form der Funktion mit dem Exponenten 0,37866 gefunden.

Die Ableitung der Formel unter Annahme vom konstanten i-Wert ist jedoch nur für den Grenzfall äufserster Verdünnung unter Annahme völliger Spaltung zulässig, dann wird für Calciumhydrocarbonat, entsprechend den drei Ionen Ca und $2(CO_3H)$, $i = 3$. Es entsteht somit:

$$A = cP^{0,333}$$

Das Nichtzutreffen dieser völligen Spaltung würde im Sinne eines Ansteigens vom Exponenten 0,333 wirken.

2. Einflufs der Temperatur auf das heterogene Gleichgewicht.

a. Anwesenheit von Gasen. Die für das homogene Gleichgewicht abgeleitete Grundgleichung:

$$\frac{d.k}{d.T} = \frac{q}{2T^2}$$

läfst sich auch für das heterogene Gleichgewicht, ganz wie auf S. 137, entwickeln und die Konstante k bezieht sich dann auf den Ausdruck:

$$\Sigma nl.C = k,$$

unter Vernachlässigung der Glieder oder Konzentrationen, welche sich auf die fest vorhandenen Körper beziehen.

Die bis dahin schärfste Prüfung dieser Gleichungen ist wohl für den S. 52 erwähnten Fall der Krystallwassertension geführt. Es handelt sich dabei um ein Salz, $X.H_2O$ (z. B. $Ba_2HPO_4 . 12H_2O$), das in Wasserdampf und Anhydrid oder niederes Hydrat zerfällt und zu einem Gleichgewicht entsprechend folgendem Symbol führt:

$$X.H_2O \rightleftarrows X + H_2O.$$

Die Gleichgewichtsbedingung für konstante Temperatur wird hier einfach:

$$l.C_{H_2O} = k,$$

[1]) Compt. rend. 74, 1552; 75, 70.

also konstante Wasserdampfkonzentration oder Druck. Für Einfluſs der Temperatur entsteht demnach die Beziehung:

$$\frac{d.l.C_{H_2O}}{d.T} = \frac{q}{2T^2}.$$

Es sei bemerkt, daſs S. 53 diese Gleichung in anderer Form gegeben wurde und zwar als:

$$\frac{d.l.P}{d.T} = \frac{q'}{2T^2},$$

also Druck statt Konzentration. Dementsprechend ist aber auch q' von q verschieden und entspricht der Wärme, welche beim Freiwerden von 18 kg Wasserdampf aus dem Hydrat bei P und T absorbiert wird, unbeachtet, daſs ein Teil dieser Wärme für eine äuſsere Arbeitsleistung PV verwendet wird, welche die Ausdehnung des verdampfenden Kilogrammmoleküls Wasser bewirkt; q in der ersten Gleichung ist dagegen nur die „reine“, bei der Umwandlung verbrauchte Wärmemenge, und so besteht die Beziehung:

$$q = q' - APV = q' - 2T,$$

oder

$$\frac{q' - q}{2T^2} = \frac{1}{T}.$$

Das entspricht aber auch der Differenz zwischen

$$\frac{d.l.P}{d.T} \text{ und } \frac{d.l.C}{d.T} \text{ indem}$$

$$APV = 2T$$

und also

$$AP = 2CT$$

somit

$$l.P - l.C = l.T + l.\frac{2}{A}$$

oder

$$\frac{d.l.P}{d.T} - \frac{d.l.C}{d.T} = \frac{1}{T}.$$

Die S. 53 gegebene Bestätigung der damaligen Formel mit P ist also gleichzeitig ein Beleg für den jetzigen Ausdruck mit C.

b. Anwesenheit von Lösungen. Nichtelektrolyten. Die Grundgleichungen:

$$\Sigma n l.C = k \quad \text{und} \quad \frac{d.k}{d.T} = \frac{q}{2T^2}$$

lassen sich für den Fall geringer Löslichkeit fester oder flüssiger Körper anwenden und bekommen dann die einfache Gestalt:

$$\frac{d.l.C}{d.T} = \frac{q}{2T^2}$$

welche S. 29 geprüft wurde.

c. Anwesenheit von Lösungen. Halbelektrolyten. Einflufs der Temperatur auf die Dissociation des Wassers[1]. Wie die quantitative Feststellung der Wasserdissociation und die erhaltene Übereinstimmung bei Anwendung ganz verschiedener Methoden (S. 126) für die Theorie der Lösungen von grundlegender Wichtigkeit war, so wurde eine nicht weniger glänzende Bestätigung erzielt, als die obigen Grundgleichungen sich auch für den Einflufs der Temperatur auf diese elektrolytische Dissociation des Wassers dem Experimentalbefund entsprechend zeigten.

Es handelt sich hier um ein Gleichgewicht entsprechend dem Symbol:

$$H_2O \rightleftarrows (\overset{+}{H}) + (\overset{-}{O}H)$$

Die Anwendung der Grundgleichungen:

$$\Sigma n l.C = k \quad \text{und} \quad \frac{d.k}{d.T} = \frac{q}{2T^2}$$

ergiebt sich bei Betrachtung der folgenden Gröfsen und der dieselben verbindenden Gleichgewichtsbedingungen:

1. $C_H = C_{OH}$ Konzentration des elektrolytisch dissociierten flüssigen Wassers,
2. c Konzentration des Wasserdampfes,
3. $c_H = c_{OH}$ Konzentration des elektrolytisch dissociierten Wasserdampfes.

Folgende Beziehungen stellen sich dann heraus:

a) Homogenes Gleichgewicht im Wasserdampf zwischen Dampf und Ionen:

$$\frac{d(2 l c_H - l.c)}{d.T} = \frac{q_1}{2T^2}.$$

[1] Kohlrausch und Heyduiller, Sitz.-Ber. der K. preufs. Akad. d. Wiss., März 1894; Zeitschr. f. phys. Chem. 14, 317.

b) Heterogenes Gleichgewicht im Dampf und Wasser zwischen den Ionen:

$$\frac{d(2\,l\,.\,C_H - 2\,l c_H)}{d\,.\,T} = \frac{q_2}{2\,T^2}.$$

c) Änderung der Wasserdampfkonzentration mit der Temperatur:

$$\frac{d\,.\,l\,.\,c}{d\,.\,T} = \frac{q_3}{2\,T^2}.$$

Die Summierung der obigen Gleichungen ergiebt:

$$\frac{2\,d\,.\,l\,.\,C_H}{d\,.\,T} = \frac{q_1 + q_2 + q_3}{2\,T^2},$$

darin entspricht:

q_1 der Wärme, entwickelt bei der Umwandl. $(\overset{+}{H})_{Dampf} + (O\overset{-}{H})_{Dampf} = H_2O_{Dampf}$
q_2 " " " " " " $(\overset{+}{H}) + (O\overset{-}{H}) = (\overset{+}{H})_{Dampf} + (O\overset{-}{H})_{Dampf}$
q_3 " " " " " " $H_2O_{Dampf} = H_2O$

also wird:

$q_1 + q_2 + q_3 = q$ entwickelt bei der Umwandlung $(\overset{+}{H}) + (O\overset{-}{H}) = H_2O$.

Demnach ist q die Wärme, entwickelt bei der Bildung von Wasser aus seinen Ionen. Dadurch wird die Grundgleichung zu:

$$\frac{d\,.\,l\,.\,C_H}{d\,.\,T} = \frac{q}{4\,T^2}.$$

Diese Wärme q ergiebt sich nun aber kalorimetrisch sehr einfach als Neutralisationswärme einer ganz gespaltenen, also starken Säure und Base; in diesem Falle ist z. B.

$$ClH + NaOH = ClNa + H_2O$$

oder

$$(\overset{-}{Cl}) + (\overset{+}{H}) + (\overset{+}{Na}) + (O\overset{-}{H}) = (\overset{-}{Cl}) + (\overset{+}{Na}) + H_2O$$

oder

$$(\overset{+}{H}) + (O\overset{-}{H}) = H_2O.$$

Diese Grösse ist nach Thomsen 14247 bei 10°14 und 13627 bei 24°6.

Nach den letzten Bestimmungen wurde nun der Dissociationsbetrag, also C_H, in Grammionen pro Liter gefunden auf:

0°	2°	10°	18°	26°	34°	42°	50°
0,35	0,39	0,56	0,8	1,09	1,47	1,93	2,48 $\times 10^{-7}$

also ist z. B. bei 26° $1{,}09 \times 10^{-7} \times 18$ Gramm Wasser pro Liter im gespaltenen Zustande vorhanden.

Nehmen wir in ersterer Annäherung q als konstant an und benutzen also die integrierte Form:

$$l\frac{C'_H}{C''_H} = \frac{q}{4}\left(\frac{1}{T_{\prime\prime}} - \frac{1}{T_{\prime}}\right),$$

so ist

q aus Beobachtung bei	0° und 50°	$q_{25} = 13810$
q „ „ „	2° „ 42°	$q_{22} = 13850$
q „ „ „	10° „ 34°	$q_{22} = 13970$
q „ „ „	18° „ 26°	$q_{22} = 13460$

Also eine sehr gute Übereinstimmung zwischen dem nach kalorischen und Dissociationsbeobachtungen ermittelten Wert von q.

d. Anwesenheit von Lösungen. Elektrolyten. Einflufs der Temperatur auf die Löslichkeit von wenig löslichen Salzen[1]). Handelt es sich also um Elektrolyten, bei unbekannten Dissociationsverhältnissen, dann läfst sich die S. 149 angeführte Gleichung:

$$\Sigma n i l . C = k$$

in Verbindung mit

$$\frac{d.k}{d.T} = \frac{q}{2\,T^2}$$

nur benutzen, falls man auf die Änderung von i, d. i. also der elektrolytischen Dissociation mit der Temperatur verzichtet. Dasselbe ist nur wiederum für den Grenzfall zulässig, worin bei äufserster Verdünnung die Spaltung in Ionen als vollständig angesehen werden darf.

Eine sehr hübsche Bestätigung fand diese Schlufsfolgerung in der Löslichkeitsänderung von schwach löslichen Elektrolyten mit der Temperatur. Handelt es sich z. B. um Baryumsulfat, so ist das betreffende Gleichgewicht zwischen gelöstem und ungelöstem Salz durch folgendes Symbol vorstellbar:

$$BaSO_4 \rightleftarrows (\overset{+}{Ba}) + (\overline{SO}_4.)$$

Die Gleichgewichtsbedingung

$$\Sigma i n l . C = k$$

wird dann

$$i l . C = k,$$

[1]) Hollemann, Zeitschr. f. phys. Chem. 12, 125. Kohlrausch, Rose, l. c. 234. Goodwin, l. c. 13, 645.

worin i die Ionenzahl, und entsprechend erhält man:

$$\frac{d.l.C}{d.T} = \frac{q}{2\,i\,T^2}.$$

Durch die Leitfähigkeit der gesättigten Lösung und Vergleich dieses Werts mit der molekularen Leitfähigkeit sind dann die Konzentrationen bei verschiedenen Temperaturen bestimmt und es ergab sich für $V = \frac{1}{C}$, das Volumen in Litern also worin ein Grammmolekül:

Salz	Temp.	V	q ber.	q gef.
$BaSO_4$	18° 4	50055		
„	37° 7	37282	5500	5583
AgCl	13° 8	102710		
„	26° 5	55120	15992	15850

Der kalorimetrisch bestimmte Wert, m. a. W. die Wärme, welche sich entwickelt, falls aus der wässerigen Lösung das Kilogrammmolekül $BaSO_4$ ausfällt, ist bestimmt als Bildungswärme des Baryumsulfats aus irgend einem genügend dissociierten Salzpaare; es findet dann z. B. folgende Umwandlung statt:

$$BaCl_2 + SO_4H_2 = SO_4Ba + 2\,HCl,$$

welche aber der elektrolytischen Dissociation der gelösten Salze wegen hinauskommt auf:

$$(\overset{+}{Ba}) + 2\,(\overline{Cl}) + (S\overline{O}_4) + 2\,(\overset{+}{H}) = (SO_4Ba) + 2\,(\overset{+}{H}) + 2\,(\overline{Cl})$$

was sich vereinfacht zu:

$$(\overset{+}{Ba}) + (S\overline{O}_4) = BaSO_4.$$

C. Allgemeine Schlufsfolgerungen. Anschlufs an die früher erhaltenen Gesetzmäfsigkeiten und Erweiterung derselben.

Bis dahin war das Hauptziel bei der Behandlung der Gleichgewichtserscheinungen, die aus den Grundgleichungen hervorgehenden Schlufsfolgerungen in möglichst vielen speciellen Fällen quantitativ anzuwenden. Es bleibt jetzt über, aus denselben Gleichungen einige Konsequenzen herzuleiten, die zwar qualitativer Art sind, dabei aber voraus haben, dafs sie ganz allgemeiner

Natur sind. In zweiter Linie werden die betreffenden Gleichgewichtsgesetze, die wesentlich für verdünnte Gase oder Lösungen Gültigkeit beanspruchen, auf einige früher ohne diese Einschränkung entwickelte Gleichgewichtserscheinungen angewandt werden.

1. Allgemeine Schlufsfolgerungen.

a. Einflufs von Volumänderung und Druck auf das chemische Gleichgewicht. Sehr einfach gestaltet sich eine Schlufsfolgerung, die aus der Grundgleichung:

$$\Sigma n l . C = k$$

für das Gleichgewicht in Gasen abgeleitet werden kann und die sich damals im speciellen Fall, Jodwasserstoff, zeigte. Entsprechend dem Symbol:

$$2\,JH \rightleftarrows J_2 + H_2$$

ist dort:

$$l . C_{J_2} + l . C_{H_2} - 2 l . C_{JH} = k.$$

Waren also im Volumen V anfangs resp. a und b mol. Mengen Jod und Wasserstoff vorhanden, und verwandeln sich davon bis zum Eintreten des Gleichgewichts x, so ist:

$$l . \frac{a-x}{V} + l . \frac{b-x}{V} - 2 l . \frac{2x}{V} = k,$$

woraus V verschwindet und als Bedingung übrig bleibt:

$$l \frac{(a-x)(b-x)}{4x^2} = k.$$

Das Gleichgewicht ist also unabhängig vom Volumen.

Dasselbe wird sich aber ganz allgemein zurückfinden in den Fällen, worin Σn_1 für das eine System (hier $2\,JH$, also $\Sigma n_1 = 2$) gleich ist an Σn_2 für das andere System (hier $J_2 + H_2$, also $\Sigma n_2 = 2$). In diesen Fällen bestehen aber beide Systeme aus gleich viel Molekülen und ändert sich, nach Avogadros Satz, das Volumen bei der Umwandlung nicht, also:

„Ändert die Gleichgewichtsverschiebung das Volumen nicht, so hat auch Volumänderung keinen Einflufs auf das Gleichgewicht.“

Eine zweite, ebenfalls allgemeine Beziehung, beherrscht nun aber die Richtung der Gleichgewichtsverschiebung mit der Volumänderung in denjenigen Fällen, worin letztere Einflufs hat.

Knüpfen wir wieder beim speciellen Fall:

$$N_2O_4 \rightleftarrows 2\,NO_2$$

an, worin also:

$$2\,l.\,C_{NO_2} - l.\,C_{N_2O_4} = k$$

oder, falls von N_2O_4 mit der Einheit im Volumen V ausgegangen wird, und x sich bis zum Eintreten des Gleichgewichts umwandelt:

$$2\,l.\frac{x}{V} - l\,\frac{1-x}{V} = k,$$

oder

$$l.x^2 - l.(1-x) = k + 2\,l.\,V - l.\,V = k + l.\,V.$$

Zunahme von V, vom Volumen hat also Zunahme von x, von NO_2, zur Folge.

Wird dies auf den ganz allgemeinen Fall angewandt, so bekommen wir:

$$l.(A_1+x)(B_1+x) \text{ u. s. w.} - l.(A_2-x)(B_2-x) \text{ u. s. w.}$$
$$= k + (\Sigma n_1 - \Sigma n_2)\,l:V,$$

worin A_1, B_1 u. s. w. sich auf die ursprünglich vorhandenen Mengen des ersten, A_2, B_2 u. s. w. auf diejenigen des zweiten Systems beziehen; ebenso n_1 und n_2 auf die resp. Molekülzahlen. Treffen wir die Wahl vom ersten und zweiten System derart, daſs $\Sigma n_1 > \Sigma n_2$, so wird eine Volumvergröſserung offenbar dem ersten Systeme zu Gute kommen, das ist aber gerade das System worin die Molekülzahl die gröſsere ist und das also das gröſsere Volumen einnimmt, mit anderen Worten:

„Volumvergröſserung begünstigt das System mit gröſserem Volumen.“

Bemerkt sei, daſs das Umgekehrte in diesem Satz mit eingeschlossen ist und daſs demnach der erste Satz bezüglich Fälle ohne Volumänderung ebenfalls als unmittelbare Folge anzusehen ist. Wichtig ist, daſs der betreffende Satz nicht nur für Gase gilt, sondern ganz allgemein sämtliche Gleichgewichtsverschiebungen beherrscht, mit demjenigen, der unmittelbar daraus hervorgeht:

„Druckzunahme begünstigt das System mit kleinerem Volumen.“

b. **Einflufs von Temperaturänderung auf das chemische Gleichgewicht.** Eine ebenso allgemeine Schlufsfolgerung läfst sich in Bezug auf Temperaturverschiebung ableiten, die ebenfalls schon aus den Gleichungen:

$$\Sigma n l . C = k \quad \text{und} \quad \frac{d . k}{d . T} = \frac{q}{2 T^2}$$

hervorgeht.

Knüpfen wir wieder an den behandelten Fall der Esterifikation an, welche dem Symbol:

$$C_2H_4O_2 + C_2H_5OH \rightleftarrows C_2H_3O_2C_2H_5 + H_2O$$

entspricht. Schon S. 141 wurde bemerkt, dafs Temperaturänderung fast ohne Einflufs auf den hier eintretenden Gleichgewichtszustand ist und dafs dies dem kleinen Wert von q entspricht. Jetzt können wir ganz allgemein beifügen, dafs falls $q = 0$, auch $\frac{d . k}{d . T} = 0$ ist und also durchaus keine Gleichgewichtsverschiebung eintritt mit Änderung der Temperatur falls diese Verschiebung nicht von Wärmetönung begleitet ist. Streng verwirklicht ist dieser Fall beim Gleichgewicht von entgegengesetzt Aktiven, wie Links- und Rechtsamylalkohol. Die Umwandlungswärme q ist hier bei allen Temperaturen streng gleich Null, entsprechend dem Spiegelbildcharakter der inneren Struktur; auch bleibt die bei bestimmter Temperatur im Gleichgewicht befindliche inaktive Mischung bei allen Temperaturen inaktiv.

Es ergiebt sich also, dafs die Temperaturänderung keinen Einflufs hat auf Gleichgewichte, bei deren Verschiebung keine Wärmetönung, also keine Temperaturänderung eintritt. Tritt dagegen Wärmetönung auf, so hat auch die Temperatur Einflufs und in welchem Sinne zeigt sich nachfolgend.

Berücksichtigen wir, dafs in:

$$\frac{d . k}{d . T} = \frac{q}{2 T^2}$$

q die Wärme ist, welche sich entwickelt bei Bildung des ersten Systems, während in:

$$\Sigma n l . C = k$$

das erste System mit negativem Vorzeichen auftritt, so folgt unmittelbar:

$$q = + \text{ entspricht } \frac{dk}{d.T} = + \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad 1)$$

das zweite System wächst auf Kosten des ersten bei steigender Temperatur;

$$q = - \text{ entspricht } \frac{d.k}{d.T} = - \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad 2)$$

das erste System wächst auf Kosten des zweiten bei steigender Temperatur.

Beide Sätze lassen sich aber in einen Ausdruck zusammenfassen:

„Steigende Temperatur begünstigt das unter Wärmeabsorption gebildete System."

Der grofse Wert dieses Satzes ist wiederum, dafs er sämtliche Erscheinungen des chemischen Gleichgewichts und auch der physikalischen Gleichgewichtsverschiebungen beherrscht, z. B. die Verdampfung, wobei der unter Wärmeabsorption gebildete Dampf der Menge nach bei steigender Temperatur zunimmt.

Aus diesem Satze geht hervor, dafs sämtliche Gleichgewichte bei höherer Temperatur nach Seite desjenigen, welches unter Wärmeabsorption entsteht, verschoben sind; während bei niederer Temperatur eine Verschiebung im umgekehrten Sinne erfolgt ist. Wenn wir dazu berücksichtigen, dafs die Temperatur unserer Umgebung zu den ziemlich niedrigen gehört, nur um 273° vom absoluten Nullpunkte entfernt, so ist einzusehen, dafs unter den gewöhnlich obwaltenden Verhältnissen die Mehrzahl der chemischen Gleichgewichte nach der Seite derjenigen Systeme verschoben sein wird, welche sich unter Wärmeentwickelung bilden.

Diese Vorhersagung bestätigt sich aufs deutlichste in allen Teilen der Chemie; es ist indes nötig, auf die Sachlage etwas näher einzugehen, da in vielen Fällen der wahre Charakter der auftretenden Gleichgewichte versteckt bleibt. Betrachten wir z. B. das Gleichgewicht:

$$2H_2O \rightleftarrows 2H_2 + O_2$$

näher.

Bekanntlich hat Deville dasselbe entdeckt, als er bei 1000° den teilweisen Zerfall des Wassers beobachtete.

Durch Abkühlung mufs sich dieses Gleichgewicht nach dem obigen Princip nach der Seite des unter Wärmeentwickelung Gebildeten, also des Wassers, verschieben, was sich dann auch experimentell bestätigt hat. Diese Verschiebung ist nun eine derartige, dafs bei gewöhnlicher Temperatur das Wasser den stabilen Zustand des Knallgases vorstellt; letzteres setzt sich folglich unter den verschiedensten Verhältnissen gänzlich in Wasser um.

Wenn nun bei gewöhnlicher Temperatur die chemischen Gleichgewichte im allgemeinen nach der Seite derjenigen Systeme verschoben werden, deren Bildung unter Wärmeentwickelung stattfindet, so kann man vorhersehen, dafs diejenigen chemischen Umsetzungen, welche sich bei gewöhnlicher Temperatur vollziehen, in den meisten Fällen von einer Wärmeentwickelung begleitet sein werden.

Analoge Überlegungen führen zum Schlusse, dafs das Umgekehrte bei sehr hohen Temperaturen eintreten wird. Beide Schlüsse werden durch die Beobachtung aufs vollständigste bestätigt. Es ist sogar von Thomsen und speciell Berthelot, durch letzteren unter dem Namen „Princip der maximalen Arbeit", der Satz aufgestellt, dafs sämtliche chemische Reaktionen, die spontan vor sich gehen können, von Wärmeentwickelung begleitet sind.

Nach obigem würde dies unter den gewöhnlichen Bedingungen, bei der Temperatur unserer Umgebung also, in den meisten Fällen zutreffen. Streng würde es jedoch erst beim absoluten Nullpunkt der Fall sein, wie auch die obige Gleichung:

$$\frac{d.k}{d.T} = \frac{q}{2T^2}$$

aussagt. Integriert führt dieselbe zu:

$$k = -\frac{q}{T} + \text{Konst.},$$

also für $T = 0$ wird $k = -\infty q$.

In Verbindung mit: $\Sigma n l . C = k$ folgt hieraus:

$$\Sigma n_2 l . C_2 - \Sigma n_1 l . C_1 = - \infty q,$$

also entweder C_1 oder $C_2 = 0$, je nachdem q negativ oder positiv ist, d. h. das erste oder das zweite System verschwindet vollständig, je nachdem das erste unter Entwickelung oder Absorption von Wärme entsteht. Dies läfst sich aber wieder in einem Ausdruck zusammenfassen:

„Beim absoluten Nullpunkt haben die unter Wärmeentwickelung entstehenden Verbindungen die anderen gänzlich verdrängt.“

2. Anschlufs an die früher erhaltenen Gesetzmäfsigkeiten.

Es bleibt noch eine letzte Aufgabe übrig und zwar die neu aufgefundenen Gleichgewichtsbedingungen auf die im ersten Paragraphen behandelten Gleichgewichtserscheinungen anzuwenden, speciell in den mehr verwickelten, schliefslich behandelten Fällen, dafs drei und vier Körper (S. 90) sich am Gleichgewicht beteiligen. Da die entsprechende Behandlung für den Fall dreier Körper in den gesondert erschienenen Vorlesungen über Spaltung und Bildung von Doppelsalzen[1]) enthalten ist, wollen wir hier nur den Fall des chemischen Gleichgewichts von vier Körpern erörtern und anschliefsen an den damals behandelten Fall zweier Salze, die des doppelten Umtausches fähig sind. Wir können den damals für einen konkreten Fall in der durch Löwenherz durchgeführten Untersuchung[2]) allgemein aufnehmen, falls es sich um weniglösliche Salze handelt und die Gesetze der verdünnten Lösungen anzuwenden sind.

Nehmen wir irgend ein Paar Salze ohne gemeinschaftliches Ion, welche dem Dissociationsgesetze gehorchen (S. 128) und deren gesättigte Lösungen so verdünnt sind, dafs eine ziemlich vollständige Dissociation anzunehmen ist. Stellen wir dasfelbe, um Abstraktion möglichst zu vermeiden, durch Formeln wie ClK und NO_3Na vor, dann ist auch die Möglichkeit von NO_3K und $ClNa$

---

[1]) Engelmann 1896. — [2]) Zeitschr. f. physik. Chem. 13, 459.

gegeben. Überblicken wir jetzt sämtliche Möglichkeiten, welche bei Berührung derartiger Salze mit Wasser eintreten können, unter Annahme, dafs keine Doppelsalzbildung oder Isomorphie weitere Komplikationen herbeiführt.

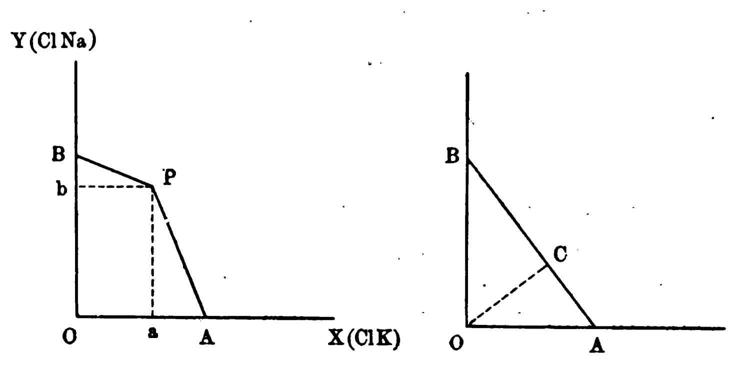
Wir haben dann zunächst die vier an einem Salz gesättigten Lösungen, deren Konzentrationen, resp. durch:

$$C_{ClK},\ C_{NO_3Na},\ C_{NO_3K} \text{ und } C_{ClNa}$$

gegeben sind.

In zweiter Linie haben wir die Salzpaare mit gemeinschaftlichem Ion zu berücksichtigen und, wählen wir dazu ClK und ClNa, so lassen sich die hier vorliegenden Möglichkeiten graphisch durch das in bestimmter Wassermenge vorhandene ClK und ClNa auf zwei einander senkrechten Achsen OX und OY (Fig. 50) auftragen. Die Konzentration der gesättigten Lösung von ClK allein,

Fig. 50. Fig. 51.



C_{ClK}, ist dann auf OX als OA aufzutragen; C_{ClNa} auf OY als OB. Von A geht dann eine Kurve aus, welche Sättigung an ClK bei steigender ClNa-Konzentration entspricht. Unter Anwendung von Ostwalds Dissociationsgesetz und Berücksichtigung, dass die Konzentration des ungespaltenen Chlorkaliums, der Sättigung wegen, konstant ist, haben wir dann:

$$C_K C_{Cl} = \text{Konst.}$$

also das Konzentrationsprodukt von Kalium- und Chlorionen ist konstant und die betreffende Konstante ist durch die Konzentration der an ClK allein gesättigten Lösung gegeben als $C^2_{KCl} =$

OA^2, indem eine fast vollständige Ionenspaltung angenommen wird und also die Konzentration des Salzes derjenigen der Ionen entspricht.

Ebenso geht von B eine Kurve aus, welche Sättigung an ClNa entspricht, bei steigender ClK-Konzentration.

Beide Kurven treffen sich in einem Punkte P, welcher Sättigung sowohl an ClK wie an ClNa entspricht und dessen Ordinaten Pa und Pb demnach folgende beiden Gleichungen vereinigen:

$$Pa(Pa + Pb) = OB^2 \quad \text{und} \quad Pb(Pa + Pb) = OA^2,$$

woraus

$$(Pa + Pb)^2 = OB^2 + OA^2$$

entsteht.

Eine einfache Konstruktion ergiebt also P. Man verbindet B und A (Fig. 51 a. v. S.) und hat

$$AB = Pa + Pb.$$

Eine senkrechte OC auf BA teilt dann AB in Stücke die Pa und Pb entsprechen, indem:

$$CB : BO = BO : BA,$$

also

$$CB = \frac{OB^2}{BA} = \frac{OB^2}{Pa + Pb} = Pa.$$

In dritter Linie handelt es sich um die Möglichkeit dreier Salze und, mit Löwenherz (S. 92), thut man dann wohl am besten, die vier paarweisen Salzkombinationen mit gleichem Ion, die sich ergeben, falls die Salze in folgender Weise angeordnet werden:

NaCl

Na — Cl
NO_3 — K

NO_3K

je in einer Ebene aufzutragen auf Achsenpaare, die nicht, wie oben, einen Winkel von 90°, sondern von 60° bilden. Somit bilden die Achsen wo resp. ClNa, ClK, NO_3K und NO_3Na aufgetragen werden, die Kanten eines Octaeders, in deren Flächen die paarweisen Salzkombinationen vorgestellt sind.

Es sei hinzugefügt, dafs diese graphische Darstellungsweise auf eine Anwendung des doch immerhin mehr durchsichtigen

rechtwinkligen Koordinatensystems zurückzuführen ist. Haben wir eine Lösung, die z. B. auf 1000 Wassermolekülen Mengen von den nachfolgenden Salzen enthält, die (in Molekülen oder Äquivalenten) durch die Linien in Fig. 52 angegeben sind:

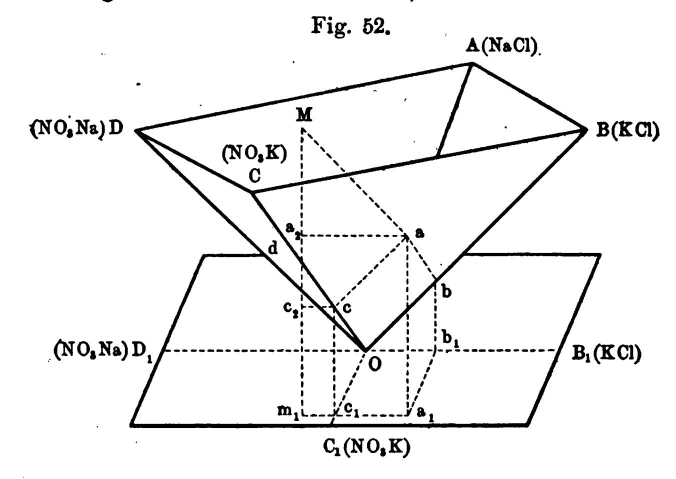
$$KCl \quad Ob$$
$$NO_3K \quad Oc$$
$$NO_3Na \quad Od = aM,$$

so wird die betreffende Zusammensetzung durch Punkt M vorgestellt, indem:

$$ca // Ob \qquad ab // Oc \qquad aM // = Od.$$

Dieselbe Lage erhält man aber auch, falls man in der horizon-

Fig. 52.



talen Ebene zwei Achsen OB_1 und OC_1 annimmt und eine dritte vertikal in O. Wir haben dann:

KCl auf OB_1 als $Ob_1 = {}^1/_2\, Ob\sqrt{2}$ aufzutragen;

NO_3K „ OC_1 „ $Oc_1 = b_1a_1 = {}^1/_2\, Oc\sqrt{2}$,

NO_3Na // OD_1 „ $a_1m_1 = {}^1/_2\, aM\sqrt{2} = {}^1/_2\, Od\sqrt{2}$

und schliefslich vertikal:

$$m_1M = Ma_2 + a_2c_2 + c_2m_1,$$

worin

$$Ma_2 = {}^1/_2\, Ma\sqrt{2} = {}^1/_2\, Od\sqrt{2}; \quad a_2c_2 = {}^1/_2\, ac\sqrt{2} = {}^1/_2\, Ob\sqrt{2}$$
$$c_2m_1 = cc_1 = {}^1/_2\, Oc\sqrt{2},$$

also

$$m_1M = {}^1/_2\,(Od + Ob + Oc)\sqrt{2}.$$

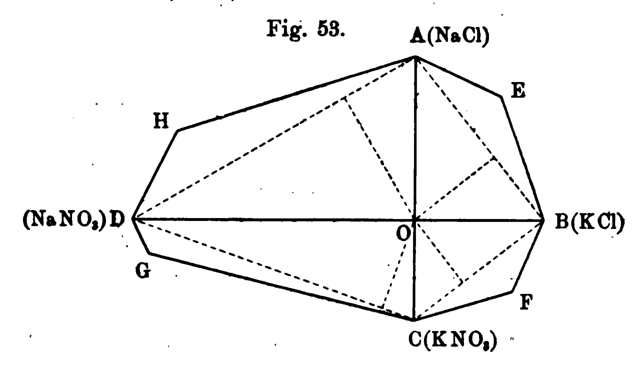
Bei Wahl der geeigneten Einheit, indem sämtliche frühere Strecken mit $^1/_2 \sqrt{2}$ zu multiplizieren sind, läfst sich also Löwenherz' Darstellungsweise auf ein rechtwinkliges Koordinatensystem zurückführen, indem auf den zwei in der Horizontalebene gelegenen Achsen die in Molekülen (Äquivalenten) ausgedrückten Mengen der einzelnen Salze aufgetragen werden und auf der vertikalen Achse die Summe dieser Mengen.

Zur Anwendung seien jetzt die auf die Salze ClNa, ClK, NO_3K und NO_3Na bei 25° bezüglichen Daten zusammengestellt:

NaCl	$100 H_2O$	11 ClNa	$C_{ClNa} = 11,1$
KCl	„	8,7 ClK	$C_{ClK} = 8,7$
KNO_3	„	6,8 NO_3K	$C_{NO_3K} = 6,8$
$NaNO_3$	„	19,3 NO_3Na	$C_{NO_3Na} = 19,3$

Die betreffenden Werte sind dann auf die Achsen der horizontalen Ebene *OA*, *OB*, *OC* und *OD* auszumessen. Die Sätti-

Fig. 53.



gung an der Kombination zweier gleichionigen Salze führt dann durch eine Konstruktion nach S. 161 zu den nachfolgenden Punkten:

NaCl, KCl . . . . *E*
KCl, KNO_3 . . . . *F*
KNO_3, $NaNO_3$ . . . . *G*
$NaNO_3$, NaCl . . . . *H*

Wir haben schliefslich noch die an drei Salzen gesättigten Lösungen zu betrachten und können von vornherein als mögliche Kombinationen aufstellen:

NaCl, KCl, KNO_3 . . . . . (1) NaCl, KNO_3, $NaNO_3$ . . . (2)
NaCl, KCl, $NaNO_3$ . . . . . (3) und KCl, KNO_3, $NaNO_3$ . . . . (4)

Die gleichzeitige Möglichkeit von NO_3K, $ClNa$ (1) oder (2) einerseits und deren reciprokem System NO_3Na, ClK (3) oder (4) anderseits ist jedoch nur bei einer ganz bestimmten Temperatur gegeben, indem, falls die vier Salze NO_3K, $ClNa$, NO_3Na und KCl nebeneinander stabil existieren können, sie es auch thun müssen in Berührung mit irgend einer Lösung, woran sie sämtlich gesättigt sind. Dann aber haben wir die Bedingungen:

Sättigung an NO_3K	$C_{NO_3} C_K = C^2_{NO_3K}$
„ „ $ClNa$	$C_{Cl} C_{Na} = C^2_{ClNa}$
„ „ NO_3Na	$C_{NO_3} C_{Na} = C^2_{NO_3Na}$
„ „ ClK	$C_{Cl} C_K = C^2_{ClK}$

woraus folgt, dafs nur bei der Temperatur, wofür:

$$C_{NO_3K} C_{ClNa} = C_{NO_3Na} C_{ClK}$$

die beiden reciproken Salzsysteme möglich sind. Nun ist aber nach obigem:

$$C_{NO_3K} C_{ClNa} = 6{,}8 \times 11{,}1 = 75{,}48,$$

während

$$C_{NO_3Na} C_{ClK} = 19{,}3 \times 8{,}7 = 167{,}91.$$

Es wird sich also eines der beiden Systeme in das reciproke umwandeln und zwar wird dasjenige mit dem gröfsten Konzentrationsprodukt, hier C_{NO_3Na} und C_{ClK}, sich dem anderen gegenüber als instabil zeigen. Beim Vergleich z. B. der beiden Lösungen:

$NaCl$, KCl, KNO_3 (1) und $NaCl$, KCl, $NaNO_3$ (3),

welche an den betreffenden reciproken Salzpaaren $NaCl$, KNO_3 und KCl, NO_3Na überdies auch an resp. KCl und $NaCl$ gesättigt sind, ist:

$$(3) \quad C_{Na} C_{Cl} = C^2_{NaCl} \quad C_K C_{Cl} = C^2_{KCl} \quad C_{Na} C_{NO_3} = C^2_{NaNO_3},$$

also

$$C_{NO_3} . C_K = \frac{C^2_{KCl} C^2_{NaNO_3}}{C^2_{NaCl}},$$

aber in (1) ist

$$C'_{NO_3} . C'_K = \frac{C^2_{KNO_3} C^2_{NaCl}}{C^2_{NaCl}},$$

indem nun

$$C_{KCl} C_{NaNO_3} > C_{KNO_3} C_{NaCl},$$

ist

$$C_{NO_3} . C_K > C'_{NO_3} . C'_K.$$

Dem entsprechend ist die Lösung von (3), gesättigt an $NaCl$, KCl und $NaNO_3$, an KNO_3 übersättigt. Zu berücksichtigen und graphisch darzustellen sind also nunmehr nur die Möglichkeiten:

NO_3K, $NaCl$, KCl und NO_3K, $NaCl$, $NaNO_3$,

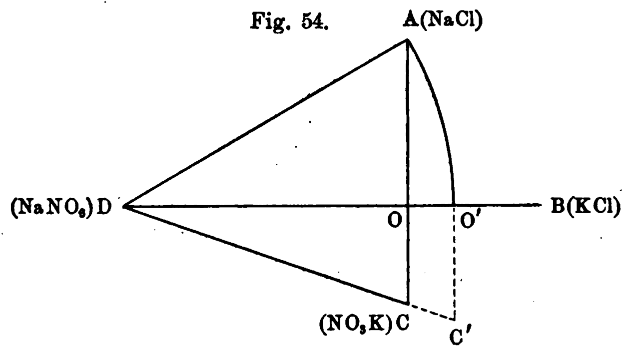
deren vier Ionenkonzentrationen, z. B. im letzten Fall durch die Bedingungen:

$$C_{NO_3} C_K = C^2_{NO_3K} \quad C_{Na} C_{Cl} = C^2_{Na\,Cl} \quad C_{Na} C_{NO_3} = C^2_{NaNO_3}$$
$$\text{und } C_{NO_3} + C_{Cl} = C_{Na} + C_K$$

festgelegt sind.

Auch hier läfst sich die betreffende Aufgabe rechnerisch und graphisch in folgender Weise lösen.

Fig. 54.



Wir haben:

$$(C_{Na} + C_K) C_{Na} = (C_{NO_3} + C_{Cl}) C_{Na} = C^2_{NO_3Na} + C^2_{ClNa}$$

$$1 + \frac{C_K}{C_{Na}} = 1 + \frac{C_{NO_3} \cdot C_K}{C_{NO_3} \cdot C_{Na}} = 1 + \frac{C^2_{NO_3K}}{C^2_{NO_3Na}},$$

also

$$(C_{Na} + C_K)^2 = \frac{(C^2_{NO_3Na} + C^2_{ClNa})(C^2_{NO_3Na} + C^2_{NO_3K})}{C^2_{NO_3Na}},$$

somit in der Fig. 54:

$$(C_{Na} + C_K)^2 = \frac{AD^2 . CD^2}{OD^2}$$

oder

$$(C_{Na} + C_K) : AD = CD : OD,$$

wodurch $C_{Na} + C_K$ sich als DC' ergiebt, indem:

$$DO' = AD.$$

Somit ist auch:

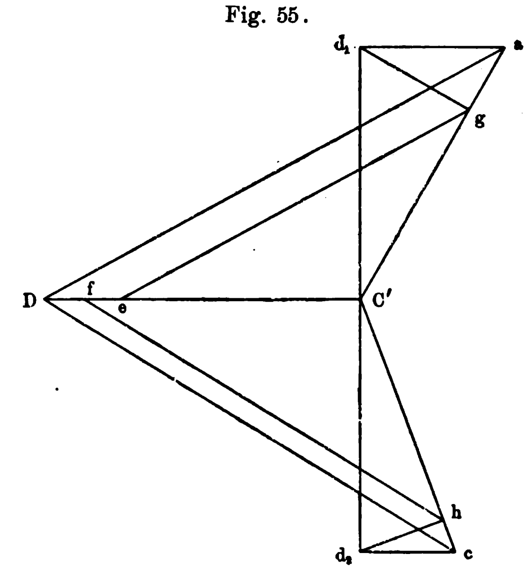
$$C_{Cl} + C_{NO_3} = DC'.$$

Zur Berechnung und Konstruktion der einzelnen Ionenkonzentrationen haben wir dann:

$$C_{Na} : C_K = C_{NO_3} . C_{Na} : C_{NO_3} . C_K = C^2_{NO_3Na} : C^2_{NO_3K} = OD^2 : OC^2$$
$$C_{NO_3} : C_{Cl} = C_{NO_3} . C_{Na} : C_{Cl} \; . C_{Na} = C^2_{NO_3Na} : C^2_{ClNa} = OD^2 : OA^2.$$

Erstere Beziehung führt zu C_{Na} und C_K, indem man in Fig. 55 $DC' = C_{Na} + C_K$ nimmt; dann wird $C_{NO_3Na} = OD$ (Fig. 54) in C' vertikal als $C'd_1$ ausgemefsen; senkrecht darauf

Fig. 55.



$d_1 a = C_{NaCl} = OA$ (Fig. 54), und jetzt von d_1 das Loth $d_1 g$ auf aC' und $ge // aD$. Wir haben dann:

$$ga : ad_1 = ad_1 : aC' \text{ und } gC' : C'd_1 = C'd_1 : C'a,$$

also

$$eD : eC' = ag : gC' = ad_1^2 : C'd_1^2 = C^2_{ClNa} : C^2_{NO_3Na},$$

somit

$$eD = C_{Cl} \text{ und } eC' = C_{NO_3},$$

ebenso werden C_{Na} und C_K als Df und fC' gefunden.

Die Zusammensetzung der Lösung läfst sich nun auffassen als Summe von NO_3Na, KCl

und NO_3K falls $NO_3 > Na$
oder $NaCl$ „ $NO_3 < Na$,

letzteres trifft zu und so wird

$$\begin{array}{ccc} KCl & NO_3K & NaCl \\ C_K - C_{NO_3} & C_{NO_3} & C_{Na}, \end{array}$$

Auf dieser Grundlage ist in Fig. 56 Punkt *K* eingetragen, entsprechend Sättigung an NO_3K, NaCl und $NaNO_3$; ebenso ist *L* bestimmt, entsprechend Sättigung an NO_3K, NaCl und KCl.

Es sind jetzt noch in die untere Hälfte der Fig. 56, welche sich auf die horizontale Projektion bezieht, einige Löslichkeitskurven einzutragen, die wir einfachshalber geradlinig zeichnen wollen.

Richten wir uns zunächst zur Umrandung der betreffenden Figur, dann ist:

A — Sättigung an ClNa allein;
AE — „ „ „ bei steigendem ClK-Gehalt;
E — „ „ „ und ClK;
EB — „ „ ClK bei abnehmendem ClNa-Gehalt;
B — „ „ „ allein;
BF — „ „ „ bei steigendem KNO_3-Gehalt;
F — „ „ „ und NO_3K;
FC — „ „ NO_3K bei abnehmendem ClK-Gehalt;
C — „ „ „ allein;
CG — „ „ „ bei steigendem NO_3Na-Gehalt;
G — „ „ „ und NO_3Na;
GD — „ „ NO_3Na bei abnehmendem NO_3K-Gehalt;
D — „ „ „ allein;
DH — „ „ „ steigendem NaCl-Gehalt;
H — „ „ NO_3Na und NaCl;
HA — „ „ NaCl bei abnehmendem NO_3Na-Gehalt.

Dann sind *K* (Sättigung an NaCl, KNO_3 und NO_3Na)
und *L* („ „ KCl, KNO_3 und ClK)
mit einander in Verbindung zu bringen durch eine Linie *KL*, die der Sättigung an NaCl und KNO_3 entspricht. Schliefslich sind noch zu verbinden:

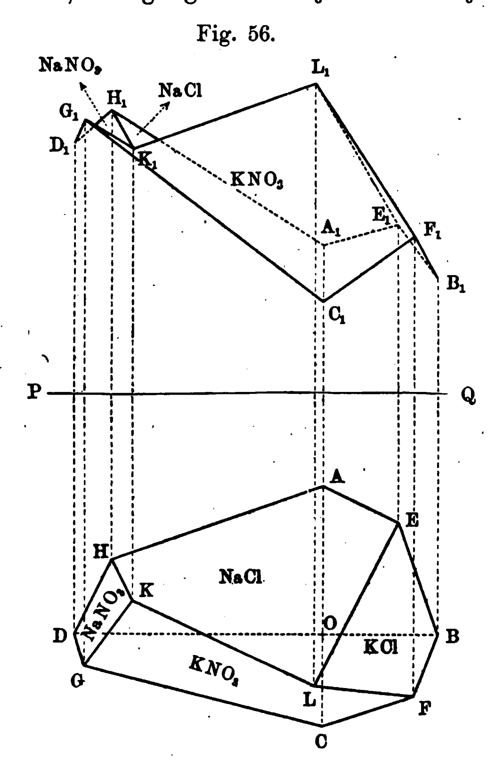
H, Sättigung an NO_3Na und NaCl allein, durch eine Linie, die steigendem Gehalt an KNO_3 entspricht, mit *K*, wo Sättigung an NO_3K eintritt;

E, Sättigung an $NaCl$ und KCl allein, durch eine Linie, die steigendem Gehalt an KNO_3 entspricht, mit *L*, wo Sättigung an NO_3K eintritt;

F, Sättigung an KCl und KNO_3 allein, durch eine Linie, die steigendem Gehalt an $NaCl$ entspricht, mit *L*, wo Sättigung an $NaCl$ eintritt;

G, Sättigung an KNO_3 und $NaNO_3$ allein, durch eine Linie, die steigendem Gehalt an $NaCl$ entspricht, mit *K*, wo Sättigung an $NaCl$ eintritt.

Fig. 56.



Durch diese Umrandung und Teilungslinien wird das ganze Sättigungsfeld zerlegt, in vier Teile, die Sättigung an je einem Salz entsprechen; die Grenzlinien entsprechen Sättigung an zwei Salzen und wo sie in einem Punkte zusammentreffen, hat man Sättigung an drei Salzen.

Die beigefügte vertikale Projektion, obere Hälfte der Fig. 56, ist konstruirt nach dem S. 163 klargelegten Princip, dafs auf der Vertikalachse die Summe der gelösten Molekülzahlen aufzutragen sind.

II. Die Reaktionsgeschwindigkeit.

Beim Vergleich des Gebietes der Reaktionsgeschwindigkeiten mit dem vorigen der Gleichgewichtserscheinungen tritt als Hauptdifferenz ein neuer Faktor „die Zeit“ auf. Dem entsprechend ist die Sachlage hier eine bedeutend weniger fortgeschrittene, speciell auch, weil die Thermodynamik keine direkte Lösung der Probleme herbeizuführen vermag, wo die Zeit eine Rolle spielt. Die betreffende Lehre beherrscht bis dahin nur die direkt oder schliefslich eintretenden Endzustände, resp. Gleichgewichtslagen.

In Übereinstimmung hiermit ist für die Reaktionsgeschwindigkeit eine etwas andere Behandlungsweise gewählt. Liefs sich bei Behandlung des Gleichgewichtes die Gesamtheit der Erscheinungen im Anschlufs an schon festgestellten oder sehr wahrscheinlich gemachten Gesetzmäfsigkeiten darstellen, so ist jetzt eine Teilung vorzunehmen. Einerseits sind diejenigen Ergebnisse erwähnt, die sich schon im wesentlichen rechnerisch verfolgen lassen; daneben steht aber ein umfassendes Material, das sich noch keinem einheitlichen Gesichtspunkte unterordnen läfst. Davon ist dasjenige gewählt, was principiell wichtig erschien und, soweit sich dies beurteilen läfst, im nicht zu entfernten Zusammenhange steht mit demjenigen, wo schon die Gesetze klargelegt sind. Die zwei folgenden Hauptparagraphen werden also als Basis zur Einteilung dienen:

§. 1. Gesetzmäfsigkeiten auf dem Gebiete der Reaktionsgeschwindigkeit.

§. 2. Empirisches aus der Geschwindigkeitslehre.

§. 1. Gesetzmäſsigkeiten auf dem Gebiete der Reaktionsgeschwindigkeit.

Die Reaktionsgeschwindigkeit läſst sich in deren Gesetzmäſsigkeiten, soweit dieselben bekannt sind, von zwei Gesichtspunkten aus betrachten.

Zunächst bieten sich Anhaltspunkte an die Thermodynamik, indem die die Geschwindigkeit beherrschenden Gesetze derart sein müssen, daſs sie mit dem das schlieſslich eintretende Gleichgewicht beherrschenden Gesetze im Einklang sind. In zweiter Linie lassen sich aber auch auf Grund einfacher kinetischer Auffassungen Gesetzmäſsigkeiten vermuten, die bis dahin eine durchweg gute experimentelle Bestätigung fanden. Nach einander seien also vorgeführt:

A. Reaktionsgeschwindigkeit und Gleichgewicht.

B. Reaktionskinetik.

A. Reaktionsgeschwindigkeit und Gleichgewicht.

Die Thatsache, daſs eine Reaktion zu deren Vollziehung Zeit bedarf, schlieſst in sich, daſs neben der dieselbe bewirkenden Ursache, die wir als „treibende Kraft“, „Affinität“ bezeichnen wollen, eine „Hemmung“ ins Spiel kommt. Beide sind also getrennt zu betrachten, und dann läſst sich von vornherein aussagen, daſs die Natur dieser „Hemmung“ eine äuſserst verschiedenartige sein kann, wogegen die „treibende Kraft“ bei gegebenem Körperzustande eine ganz bestimmte ist. Die „Hemmung“ kann z. B. schon durch stoffliche Entfernung der auf einander wirkenden Körper bedingt sein, oder durch die Viskosität des Mediums, worin die Reaktion stattfinden soll. Die „treibende Kraft“ hängt aber mit dem jeweiligen Zustande vom Körper oder Körpersystem und dem Wege, der zum schlieſslich eintretenden Gleichgewichtszustande führt, zusammen, und läſst sich also aus allgemeinen Gesichtspunkten erörtern, was jetzt in erster Linie geschehen soll.

1. Reaktionsgeschwindigkeit und Affinität. Mechanische Affinitätsmessung.

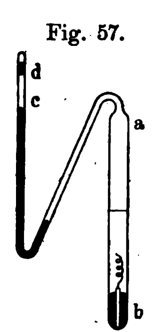
Um die eine Reaktion veranlassende „treibende Kraft“ zu messen, ist im allgemeinen die Anwendung einer meſsbaren Gegenkraft geeignet, die man allmählich aufführen kann, bis sie die Reaktion eben hemmt, während sie bei weiterem Ansteigen die Umwandlung im entgegengesetzten Sinne führt. Ist die Umwandlung von Volumvergröſserung begleitet, so kann eine derartige Gegenkraft ein äuſserer Druck sein, und erlaubt also die „treibende Kraft“, „Affinität“, mechanisch zu messen.

Auf Reaktionen, die von Gasentwickelung begleitet seien, lenkt sich dann wohl die Aufmerksamkeit in erster Linie, und so sei zunächst Einiges aus der Arbeit von Tammann und Nernst[1]) entnommen, wobei die Einwirkung von Zink auf Schwefelsäure unter Wasserstoffentwickelung:

$$Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2$$

durch einen meſsbaren Druck besiegt wird. Der Apparat bestand aus einer starkwandigen Glasröhre *ab* (Fig. 57) von etwa 1 cm innerer Weite und etwa 20 cm Länge, an welche ein geschlossenes, von einer Kapillare gebildetes Luftmanometer angesetzt war. Die Füllung geschah in folgender Weise. Nachdem das Manometer mit trockener Luft gefüllt und mit Quecksilber beschickt war, wurde in den in umgekehrter Stellung befindlichen Apparat durch *b* das Zink, eine zum Bedecken desſelben erforderliche Menge Chloroform, ein Glasstäbchen und schlieſslich die verdünnte Schwefelsäure eingeführt; da das Metall vor dem Angriff seitens der Säure durch das Chloroform geschützt war, konnte keine Wasserstoffentwickelung stattfinden und das Abschmelzen bei *b* unter möglichster Vermeidung eines schädlichen Luftvolumens erfolgen. Drehte man den Apparat hingegen um, so fiel das schwere Chloroform nach unten, während das Zink durch

Fig. 57.



[1]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 9, 1.

das Glasstäbchen oberhalb des Chloroforms und innerhalb der Lösung getragen wurde; es entwickelte sich Wasserstoff mit immer steigendem Drucke, der an dem Luftmanometer abgelesen wurde. Die Genauigkeit der Ablesung wurde übrigens sehr dadurch vergröfsert, dafs das zu messende Luftvolumen *cd* beiderseits von Quecksilberfäden abgeschlossen war, deren Differenz sich leicht auf 0,1 mm messen liefs. Die Länge des abgeschlossenen Luftvolumens betrug bei Barometerdruck meistens gegen 40 cm.

So wurde u. a. gefunden, dafs ein Druck von 18 Atmosphären die weitere Wasserstoffentwickelung hemmt in einer 0,13 normalen Schwefelsäure, die mit Zink in Berührung und 1,3 normal an Zinksulfat war. Und dafs ein höherer Wasserstoffdruck entgegengesetztes, also Ausfällen von Metall bewirkt, zeigte sich beim Stehen in gewöhnlicher Temperatur, als nach vorübergehendem Erwärmen der Wasserstoffdruck etwas vergröfsert war.

Entsprechend, aber einfacher sind die Umstände bei einem krystallwasserhaltigen Salze. Als z. B. Frowein (S. 52) fand, dafs Zinksulfat ($ZnSO_4 . 7 H_2O$) bei 18° eine Maximaltension von 8,406 mm aufweist, entspricht dies der Thatsache, dafs ein höherer Aufsendruck die Rückverwandlung:

$$ZnSO_4 . 6 H_2O + H_2O \text{ (Dampf)} = ZnSO_4 . 7 H_2O$$

bewirkt; ein kleinerer dagegen den Zerfall weiter gehen läfst.

In den vorigen Fällen handelt es sich zwar um einen Druck, der schliefslich die Reaktion hemmt und zurückdrängt, nur ist es nicht der einfach mechanische Druck, der wirksam ist. Ein entsprechender Luftdruck, z. B. von 18 Atmosphären, würde im ersterwähnten Falle die Wirkung von Zink auf Schwefelsäure nicht hemmen. Was hier entgegenwirkt und sich auch als Druck äufsert, ist eine bestimmte Wasserstoffkonzentration, wie eine bestimmte Wasserdampfkonzentration bei den Hydraten. Und so wenden wir uns in dritter Linie zu denjenigen Fällen, die für das Messen der treibenden Kraft speciell geeignet sind, und wo ein Druck, gleichgültig, ob er vom Wasserstoff oder von einem Kolben ausgeübt wird, die Reaktion hemmt, resp. zurücktreibt. Es handelt sich dann um die in sogen. kondensierten Systemen ohne jede Gasentwickelung vor sich gehenden Umwandlungs-

erscheinungen, wie dieselben z. B. (S. 18) für den Schwefel beschrieben wurden, und die bekanntlich darauf hinauskommen, dafs je nach der Temperatur im Gleichgewicht:

$$S_{\text{rhombisch}} \rightleftarrows S_{\text{monosymmetrisch}}$$

eine totale Verwandlung im einen oder im anderen Sinne stattfindet, und zwar derart, dafs oberhalb 95,6°, d. h. der sogen. Umwandlungstemperatur, monosymmetrischer Schwefel entsteht. Diese Verwandlung läfst sich jedoch, wie S. 18 erwähnt, durch Anwendung eines bestimmten Druckes hemmen und durch einen noch höheren Druck in entgegengesetzter Richtung führen und, was für unseren jetzigen Zweck wesentlich ist, dieser Druck (p in Kilogramm pro Millimeter), welcher also gerade die „treibende Kraft“ im Gleichgewicht hält, steht in einfacher Beziehung zu anderen Gröfsen, wie es die Gleichung auf S. 18 angiebt:

$$Avd.p = q\frac{d.t}{P}.$$

Darin ist v die Volumvermehrung (in Kubikm.) bei Umwandlung von rhombischem in monosymmetrischen Schwefel, q die dabei absorbierte Wärme, P ist die absolute Umwandlungstemperatur und die Gleichung sagt aus, dafs bei einer Temperatur, die um $d.t$ die Umwandlungstemperatur übersteigt, ein Druck von $d.p$ (Kilogramm pro Quadratm.) die Umwandlung gerade zurückhält.

Die Gleichung, eine direkte Folge, oder vielmehr Ausdruck des zweiten Hauptsatzes (wie S. 18 erörtert), ist wiederholt geprüft worden. Zunächst entspricht sie vollständig dem Gesetz, welches auch die Schmelzpunktsverschiebung durch Druck beherrscht, q ist hier die latente Schmelzwärme, v die Volumvermehrung beim Schmelzen. Von Reicher wurde dann obiger Ausdruck beim Schwefel experimentell bestätigt, während Mallard und Le Chatelier[1]) dasselbe thaten für die Umwandlung des Jodsilbers, das bei 146° von hexagonal regulär wird. Roozeboom[2]) schliefslich hat die

---

[1]) Journ. de Phys. [2] 4, 305. — [2]) Recueil des trav. chim. des Pays-Bas 5, 358.

Gleichung bestätigt für die Schmelzung des Hydrats $BrH.2H_2O$ bei — 11,3°, welche wohl im chemischen Zerfall ihren Grund hat.

Diese thermodynamisch begründete und experimentell bestätigte Gleichung läfst sich nun aber zur Beantwortung unserer Frage nach der treibenden Kraft anwenden. Sie bestimmt nicht nur die Kraft oder den Druck, welche eine Umwandlung noch eben besiegen kann, oder diejenige, welche die Umwandlung gerade hemmt und zurückdrängt, sondern sie zeigt auch, und dabei gestaltet sich die Formulierung einfacher, wie grofs die Arbeit ist, welche die Umwandlung leisten kann. Dieselbe ist bei $d.t$ oberhalb der Umwandlungstemperatur:

$vd.p$ in Kilogrammmetern oder $Avd.p$ in Kalorien,

drücken wir dieselbe durch $d.E$ aus, also

$$d.E = Avd.p,$$

so wird:

$$d.E = q\frac{d.t}{P}.$$

Diese Arbeit $d.E$ hat nun aber noch eine etwas allgemeinere Bedeutung; diese Arbeit war diejenige, welche die Umwandlung leistet, falls sie den Grenzgegendruck besiegt, den Druck also, den sie noch gerade oder eben nicht mehr bewältigen kann. Unter diesen Umständen findet aber die Umwandlung umkehrbar „reversibel“ statt, und so wird $d.E$ die konstante, völlig bestimmte Gröfse, welche die Umwandlung bei gegebener Temperatur im Maximum als Arbeit leisten kann, ob nun die Gegenwirkung ein Druck oder etwas anderes ist und wie auch die Reaktion vor sich geht. Denn, denken wir uns dafs die Reaktion in anderer Weise stattfindet, indem man z. B. zunächst den Schwefel löst und dann in anderer Form auskrystallisieren läfst, auch irgend eine Maximalgegenwirkung in den Weg gelegt, die also noch gerade besiegt wird und wobei die Umwandlung demnach ebenfalls umkehrbar vor sich geht. Könnte nun in dieser Weise eine andere Arbeitsmenge $d.E \pm \triangle$ gewonnen werden, so würde sich ein umkehrbarer Kreisprozefs bei konstanter Temperatur ausführen lassen, mit einem Arbeitsgewinn $\pm \triangle$, indem

das eine Mal $d.E \pm \triangle$ gewonnen und bei der Rückverwandlung $d.E$ verloren geht. Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik, nach welcher die gebildete Arbeitsmenge dem Temperaturfall $d.t$ proportional ist, schliefst aber Arbeitsbildung oder Aufwand in diesen Fällen aus; sie macht also $\triangle$ unbedingt zu Null und damit $d.E$ konstant, wodurch die anfangs betonte Bestimmtheit in der „treibenden Kraft“ ihre schärfere Formulierung erhält. Das Spiel der Affinitäten vermag in einem gegebenen Körper oder Körpersystem eine ganz bestimmte Arbeit zu leisten, bis zum Eintritt des Gleichgewichtes, eine Arbeit, die sich in bestimmten Fällen einfach ausdrücken läfst und zur treibenden Kraft in einfacher Beziehung steht, wenigstens in denjenigen Fällen, wie gerade bei den Umwandlungserscheinungen, wo von Augenblick zu Augenblick dasfelbe stattfindet und also die treibende Kraft während des ganzen Prozesses sich nicht ändert.

Da hierdurch die obige Gleichung eine mehr allgemeine Bedeutung bekommt, sei deren Inhalt vermittelst einer graphischen Darstellung durchsichtig gemacht. Nehmen wir einfachshalber an, dafs q sich mit der Temperatur nicht ändert, so ergiebt sich die Integration von:

$$Pd.E = qd.t$$
$$PE = qt + \text{Konst.},$$

worin für $t = 0$, auch $E = 0$, also:

$$PE = qt \quad \text{oder} \quad E = q\frac{t}{P}.$$

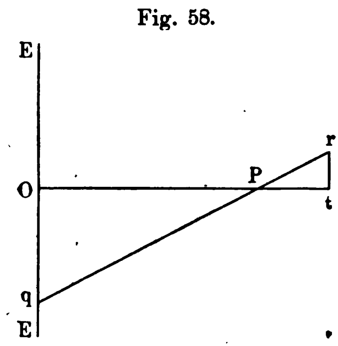
Darin ist E die Arbeit, welche bei t^0 oberhalb der Umwandlungstemperatur geleistet werden kann.

Tragen wir also auf zwei Achsen OE und Ot (Fig. 58) resp. $Oq = q$ und $OP = P$ auf, so ist die Gerade qP in deren Fortsetzung Pr Ausdruck der Arbeit, welche die Bildung des monosymmetrischen Schwefels oberhalb 95,6^0 erzeugen kann. Diese Arbeit ist z. B. tr bei einer Temperatur $Pt = t$ oberhalb 95,6^0. Die graphische Darstellung gewährt nun aber auch einen Einblick in die Konsequenzen der obigen Gleichung, die durch das Experiment nicht so leicht nachzuweisen sind und die mit der Zeichenumkehr in P zusammenhängen. Unterhalb P kehrt das Zeichen

von E um, d. h. die Verwandlung in *rhombischen* Schwefel kann jetzt Arbeit leisten; deren Menge ist durch die Gerade qP gegeben, aber da jetzt Kontraktion eintritt, kann durch angewandten Druck diese Arbeit nicht zur Geltung kommen. Zu deren Erhaltung wäre also ein anderer Mechanismus auszudenken, aber der zu erhaltende Betrag liegt nach Obigem fest.

Kehren wir jetzt mit der Fig. 58 zu den Reaktionsgeschwindigkeiten zurück, so liegt eine leicht ersichtliche Beziehung vor: Ist die Arbeit, welche die Reaktion leisten kann, Null, wie bei 95,6° in P, so ist auch die Geschwindigkeit Null; eine Umkehrung im Zeichen dieser Arbeitsgröfse geht mit einer Umkehr im Zeichen der Geschwindigkeit Hand in Hand: während oberhalb 95,6° monosymmetrischer aus rhombischem Schwefel entsteht, findet unterhalb Umgekehrtes statt. Zusammenfassend geht also die Reaktion in der Richtung einer möglichen Arbeitsleistung vor sich[1]). Beurteilen wir auch noch, inwiefern die Wärmeentwickelung den Sinn, worin die Reaktion vor sich geht, beherrscht, so sehen wir, dafs nur unterhalb 95,6° der Vorgang so stattfindet, dafs sie Wärme erzeugt, oberhalb 95,6° aber umgekehrt.

Fig. 58.



Für die Reaktionsgeschwindigkeit ist hiermit wenigstens so viel erreicht, dafs in der Maximalarbeit E, welche die Reaktion leisten kann, eine Fundamentalgröfse vorliegt, mit deren Zeichen und Nullwerden die Geschwindigkeit gleichen Schritt hält.

Um über die Geschwindigkeitsgröfse etwas schliefsen zu können, ist jedoch Mitberücksichtigung der „hemmenden Wirkung“ notwendig, was auf dem Gebiete der Elektricitätslehre schon mit einigem Erfolg geschehen kann.

---

[1]) Wie schon oben betont, ist das Zeichen der totalen Arbeit nur bedingend für dasjenige der treibenden Kraft, falls der Vorgang von Anfang bis Ende derselbe bleibt.

2. Reaktionsgeschwindigkeit und Affinität. Elektrische Affinitätsmessung [1]).

Bei Betrachtung der Elektricitätsentwickelung, welche eine Reaktion veranlassen kann, können wir bei den eben beregten Umwandlungserscheinungen bleiben, da es eben in letzter Zeit [2]) gelungen ist, die dabei frei kommende Arbeit auf elektrischem Wege zu messen. Zunächst sei bemerkt, dafs die elektromotorische Kraft, welche eine Umwandlung erzeugt, der „treibenden Kraft" in dem Sinne entspricht, dafs eine gleiche und entgegengesetzte elektromotorische Kraft die Umwandlung vollkommen hemmt, indem dann die Stromintensität nach dem Ohmschen Gesetz = 0 wird und also nach Faraday die den Strom begleitende und verursachende Reaktion aufhört; eine gröfsere elektromotorische Kraft würde die Reaktion im umgekehrten Sinne vor sich gehen lassen, falls nur in den Elektroden die Produkte vorhanden sind, wie sie sich beim Stattfinden der Umwandlung bilden. Elektromotorische Kraft ist also bei Reaktionen, die Elektricität erzeugen, vollkommen vergleichbar mit Druck bei denjenigen, die von Volumzunahme begleitet sind, und die von einer gegebenen Reaktion erzeugte elektromotorische Kraft entspricht gerade dem Grenzgegendruck. Verfolgen wir jetzt, wie eine oberhalb und unterhalb bestimmter Temperatur im entgegengesetzten Sinne stattfindende Umwandlung derart geleitet werden kann, dafs sie notwendig mit einer Elektricitätsentwickelung Hand in Hand geht, und wählen wir dazu die an der Temperaturgrenze 39° gebundene Zersetzung und Rückbildung von Zinksulfat ($ZnSO_4 . 7 H_2O$) entsprechend dem Symbol:

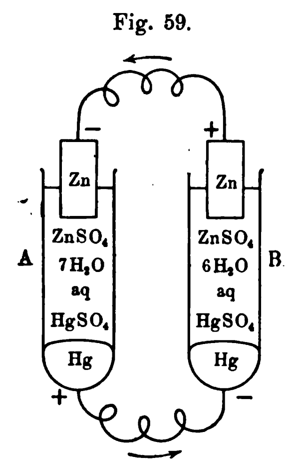
$$ZnSO_4 . 7 H_2O \rightleftarrows ZnSO_4 . 6 H_2O + H_2O.$$

Zwei Glasgefäfse *A* und *B*, Fig. 59, sind dann zu verwenden, von denen jedes ein Elektrodenpaar enthält; die eine,

[1]) Siehe Ostwald, Das Chemometer, Zeitschr. f. physik. Chem. 15, 399. — [2]) Cohen, Zeitschr. f. physik. Chem. 14, 53; Cohen und Bredig, l. c. 14, 535; Cohen, Bredig und van't Hoff, l. c. 16, 453; Baur, l. c. 18, 180; Dorn und Völlmer, Wied. Ann. 60, 468.

obere Elektrode ist ein Stück metallisches Zink, die andere, untere, Quecksilber mit Merkurosulfat überschichtet. Das eine Gefäfs *A* enthält dann angefeuchtetes $ZnSO_4 . 7H_2O$; das andere *B* dagegen angefeuchtetes $ZnSO_4 . 6H_2O$. Wiewohl nur bei 39° beide Hydrate im angefeuchteten Zustande stabil sind, läfst sich dennoch unter Vorsichtsmafsregeln, denjenigen entsprechend, welche beim Arbeiten mit übersättigten Lösungen innezuhalten sind, also Verschlufs (mit Siegellack) der beiden Gefäfse nach oben, auch bei anderen Temperaturen als 39° mit den beiden Systemen arbeiten. Zur Darstellung des Hexahydrats in *B* ist dann einfach eine genügend lange Erwärmung dieses Gefäfses oberhalb 39° notwendig. Das Ganze wird nun in den Thermostaten gestellt und in der Umgebung von 39° beobachtet. Es tritt dann in den beiden Gefäfsen Sättigung an resp. $ZnSO_4 . 7H_2O$ und $ZnSO_4 . 6H_2O$ ein, welches Eintreten durch Rühren mit nicht in der Zeichnung Fig. 59 angegebenem Rührer beschleunigt werden kann. Dabei stellt sich das S. 58 beschriebene Verhalten ein: die Lösung der stabilen Modifikation ist die verdünntere, also unterhalb 39° die von $ZnSO_4 . 7H_2O$ in *A*, oberhalb 39° die von $ZnSO_4 . 6H_2O$ in *B*. Bei 39° sind beide Lösungen gleich. Diese Differenz gleicht sich nun elektrisch aus, indem die konzentriertere Lösung, sagen wir in *B*, also unterhalb 39°, ihr Salz als Ionen abgiebt, das Zink am Zinkstück, das SO_4 am Quecksilber, unter Bildung von Merkurosulfat; das Zink in *B* wird also positiv geladen, das Quecksilber negativ. Umgekehrtes findet in *A* statt: unter Abgabe von Zink als positive Ionen bekommt das Zink eine negative Ladung, unter Abgabe von SO_4 als negative Ionen aus Merkurosulfat wird das Quecksilber durch Aufnahme von positiv geladenen Quecksilberionen positiv. Durch einen Strom im Sinne der in Fig. 59 angegebenen Pfeile gleichen sich schliefslich

Fig. 59.



die betreffenden Elektricitätsmengen aus. Daran ist aber die Umwandlung:

$$ZnSO_4.6H_2O + H_2O = ZnSO_4.7H_2O$$

gebunden, denn die Fortnahme des Zinksulfats aus der Lösung in *B* hat, da die Sättigung bestehen bleibt, Übergang in Lösung, also Verschwinden von $ZnSO_4.6H_2O$ zur Folge; während die Aufnahme von Zinksulfat durch die Lösung in *A* Ausscheidung von $ZnSO_4.7H_2O$ notwendig macht.

Wird nun die elektromotorische Kraft des die Umwandlung begleitenden Stromes gemessen, und berechnet, wieviel Arbeit ($d.E$) (in Kalorieen ausgedrückt) in dieser Weise in elektrischer Form durch die Umwandlung einer gegebenen Zinksulfatmenge geleistet wird, so bekommt man:

$$d.E = q\frac{d.t}{P},$$

worin q die Wärme, welche bei der Umwandlung derselben Zinksulfatmenge erzeugt wird, P die absolute Umwandlungstemperatur, $d.t$ die Entfernung vom Umwandlungspunkt bedeuten. Die Fig. 58 (S. 177) giebt also auch von dieser elektrischen Arbeitsleistung eine graphische Vorstellung, die auch Ausdruck ist vom experimentellen Befund.

Für die Beziehung zur Reaktionsgeschwindigkeit hat nun aber der eben betrachtete Fall den Vortheil, daſs nicht nur die „treibende Kraft“, „Affinität“, sich als elektromotorische Kraft berechnen und messen läſst, und dasſelbe auch mit der davon geleisteten Arbeit $d.E$ der Fall ist, sondern auch die Geschwindigkeit, womit die betreffende Reaktion stattfindet, läſst sich aus anderen Daten und Gesetzen feststellen.

Die berechenbare und bekannte elektromotorische Kraft erzeugt ja einen Strom, dessen Intensität durch das Ohmsche Gesetz feststeht:

$$I = \frac{E}{W};$$

hierin ist W der Widerstand, äuſsere und innere. Der äuſsere Widerstand läſst sich aber beliebig klein machen, und so wird W eine Gröſse, die nur von den Elektroden, deren Entfernung

und der Beschaffenheit der Lösung abhängt, meſsbar also nach bekannten Methoden.

Nach dem Faradayschen Gesetz findet dann bei bekannter Intensität in gegebener Zeit eine ganz bestimmte Zinksulfatausscheidung statt, was also eine berechenbare Reaktionsgeschwindigkeit in sich schlieſst. Hiermit ist wenigstens in einem speciellen Falle die Natur der anfangs (S. 171) beregten Hemmung, welche den zeitlichen Verlauf einer chemischen Reaktion bedingt, erörtert; sie hängt hier mit der Leitfähigkeit eines Elektrolyten zusammen, also mit der Geschwindigkeit, womit im betreffenden Medium, unter Einfluſs treibender, hier elektrischer Kräfte, die Bewegung erfolgt.

3. Reaktionsgeschwindigkeit und Gleichgewicht in nicht kondensierten Systemen (verdünnten Gasen oder Lösungen).

Im Vorhergehenden wurde der einfache Fall betrachtet, daſs die Umwandlung eine vollständige ist und daſs von Anfang bis zu Ende in qualitativer Hinsicht keine Änderung eintritt. Die treibende Kraft ist dann während der ganzen Umwandlungsperiode dieselbe und hängt also eng zusammen mit der Arbeit, welche die Umwandlung zu leisten vermag. In zweiter Linie handelt es sich jetzt um die Reaktionen, bei deren Stattfinden nicht nur eine quantitative, sondern auch eine qualitative Änderung, und zwar eine Konzentrationsänderung, stattfindet. Die „treibende Kraft" ist jetzt von Augenblick zu Augenblick verschieden und kann schlieſslich Null werden unter Eintreten von einem chemischen Gleichgewichtszustande.

Wie die im Vorigen erörterten Fälle mit Schmelzen und Erstarren vergleichbar waren und die dort beregten Geschwindigkeiten mit der Erstarrungsgeschwindigkeit, so hat man hier bei der physikalischen Erscheinung des Verdampfens anzuknüpfen, welche auch, entsprechend der eben beregten Änderung der „treibenden Kraft", allmählich langsamer vor sich geht, bis auf Eintreten des Gleichgewichts, hier bekanntlich erreicht, wenn der Dampfdruck bis zum Maximalwert angestiegen ist.

In diesen Fällen scheint die Geschwindigkeit beherrscht zu werden durch die Differenz von zwei Konzentrationsfunktionen der beiden sich ineinander verwandelnden Stoffzustände oder Systeme; Funktionen, deren Gleichheit den eintretenden Gleichgewichtszustand bedingen. Die Geschwindigkeit ist der betreffenden Differenz proportional, falls keine sonstige ändernde Faktoren während der Umwandlung auftreten [1]).

Bei dem Akt des Verdampfens liegt die Sache am einfachsten: Gleichgewicht ist eingetreten, falls die vom verdampfenden Körper ausgehende Maximaltension (P) der Tension des betreffenden Dampfes (p) gleich ist; die Geschwindigkeit des Verdampfens ist der Differenz dieser beiden Werte proportional, auf welche Beziehung bekanntlich das Psychrometer von August beruht, also:

Gleichgewichtsbedingung . . . . $P = p$,
Verdampfungsgeschwindigkeit . . . $k(P - p)$.

Eine ganz entsprechende Beziehung wurde von Noyes und Whitney [2]) für die Lösungsgeschwindigkeit bei Benzoësäure und Bleichlorid gefunden, indem dieselbe sich proportional der Differenz zwischen Sättigungskonzentration (C) und jeweilig vorhandener Konzentration (c) herausstellt:

Gleichgewichtsbedingung . . . . $C = c$,
Lösungsgeschwindigkeit . . . . . $k(C - c)$.

Diese Beziehungen entsprechen ganz denjenigen, welche bei chemischen Reaktionen, die zu einem Gleichgewicht führen, gefunden wurden.

Gehen wir von der S. 102 abgeleiteten Gleichgewichtsbedingung aus:

$$\Sigma n l . C = \text{Konst.}$$

oder

$$\frac{C'^{n'_2}_2 \, C''^{n''_2}_2 \ldots}{C'^{n'_1}_1 \, C''^{n''_1}_1 \ldots} = K,$$

worin C sich auf die Konzentrationen der Körper, C_1 die vom ersten, C_2 die vom zweiten System beziehen; n auf die Molekül-

[1]) Berthelot, Ann. de Chim. et de Phys. 65, 66, 68. Guldberg und Waage, Journ. f. pr. Chem. 19, 83. Planck, Vorlesungen über Thermodynamik 1897, S. 247. — [2]) Zeitschr. f. physik. Chem. 23, 689.

zahl, zu welcher diese Körper sich an der Reaktion beteiligen. Die Funktion der beiderseitigen Konzentrationen, deren Gleichheit das Gleichgewicht bedingt, ist dann:

Gleichgewichtsbedingung $K C_1'^{n_1'} C_1''^{n_1''} \ldots = C_2'^{n_2'} C_2''^{n_2''} \ldots$

und die Geschwindigkeit zeigt sich der Differenz proportional:

Reaktionsgeschwindigkeit $k \, (K C_1'^{n_1'} C_1''^{n_1''} \ldots - C_2'^{n_2'} C_2''^{n_2''} \ldots)$,

wie u. a. aus den jetzt zu beschreibenden Versuchen von Meyer und Bodenstein[1]) mit Jodwasserstoff hervorgeht. Nur ist zu berücksichtigen, dafs diese Gleichung, wie die Gleichgewichtsbedingung, womit sie zusammenhängt, blos für genügende Verdünnung richtig sein kann.

Die schon von Hautefeuille[2]) und eingehender von Lemoine[3]) untersuchte teilweise Zersetzung des Jodwasserstoffs ist in neuerer Zeit Ziel einer erschöpfenden Untersuchung seitens der oben genannten Autoren geworden. Diese letzteren Versuche, welche hier speciell zu benutzen sind, umfassen auch die doppelte hier verlangte Aufgabe: das Studium der Gleichgewichtserscheinung einerseits und dasjenige der Geschwindigkeit anderseits.

Die Untersuchungen, welche sich auf das Gleichgewicht beziehen, sind schon im wesentlichen auf S. 105 erwähnt. Wir entnehmen daraus, dafs sich die obige Gleichung bestätigt fand. Dieselbe erhält für das in Rede stehende Gleichgewicht:

$$2 JH \rightleftarrows J_2 + H_2$$

die einfache Form:

$$C_{J_2} C_{H_2} = K C_{JH}^2,$$

worin für 440° der Wert von K zu 0,02 gefunden wurde.

Es sei jetzt die Zersetzungsgeschwindigkeit des Jodwasserstoffs hinzugezogen. Ein System von zusammenhängenden Glaskugeln, deren verbindende Rohrteile zum nachträglichen leichten Abschmelzen halbwegs kapillar verjüngt waren, wurde zunächst durch Wasserstoff von Luft befreit. Dies Gas spülte schon vor Eintritt in die Kugeln durch die wässerige Lösung von Jodwasserstoff (dargestellt aus den Elementen), welche nach Einstellen

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 13, 56; 22, 1. — [2]) Compt. rend. 64, 608. — [3]) Ann. de Chim. et de Phys. [5] 12, 145.

des Wasserstoffstromes erhitzt wurde; das entwickelte Gas strömt dann über roten Phosphor und Phosphorpentoxyd in die Kugeln, bis sämtlicher Wasserstoff daraus verdrängt ist. Nach Abschmelzen werden die Kugeln während mehrerer Stunden in Schwefeldampf (440°) erhitzt, nach bekannten Zeitintervallen abgekühlt und untersucht. Die Geschwindigkeit, proportional der Differenz beider Glieder der obigen Gleichung nehmend, haben wir:

$$-\frac{d.C_{JH}}{d.t} = k\,(K\,C_{JH}^2 - C_{J_2}\,C_{H_2}).$$

Ist die anfangs vorhandene Menge JH 1 Grammmolekül in V Liter; sind nach t Stunden x Grammmoleküle verschwunden, so wird:

$$C_{JH} = \frac{1-x}{V},\quad C_{J_2} = C_{H_2} = \frac{x}{2V},$$

und demnach

$$\frac{d.x}{d.t} = \frac{k}{4V}\{4K(1-x)^2 - x^2\},$$

also:

$$\frac{d.x}{4K(1-x)^2 - x^2} = \frac{k}{4V}\,d.t,$$

und nach Integration

$$\frac{1}{2a}\,l\cdot\frac{a(1-x)+x}{a(1-x)-x} = \frac{kt}{4V} + \text{Konst.},$$

worin

$$a = 2\sqrt{K} = 2\sqrt{0{,}02} = 0{,}282;$$

für $t = 0$ ist $x = 0$, also:

$$\text{Konst.} = 0,$$

somit mufs der Ausdruck

$$\frac{1}{t}\,log\cdot\frac{1+2{,}55\,x}{1-4{,}55\,x}$$

während des Reaktionslaufes bei ungeändertem Volumen konstant sein.

Folgende Tabelle enthält die Versuchsdaten:

t (Stunden)	x	$\frac{1}{t}\,log\cdot\frac{1+2{,}55x}{1-4{,}55x}$
5	0,0235	0,0149
15	0,0755	0,0171
60	0,19	0,0173

B. Reaktionskinetik.

Der Ausdruck für die Reaktionsgeschwindigkeit

$$k\,(C_2'^{n_2'}\,C_2''^{n_2''}\ldots - K\,C_1'^{n_1'}\,C_1''^{n_1''}\ldots)$$

bei Umwandlungen, die zu einem schliefslichen Gleichgewichtszustande führen, läfst sich vereinfachen für den Fall, dafs es sich um unbegrenzte oder scheinbar unbegrenzte Reaktionen handelt. Das Gleichgewicht entspricht dann dem gänzlichen Vorherrschen von einem der beiden Systeme; wählen wir dazu dasjenige, wovon die Konzentrationen durch C_1 vorgestellt sind, so wird dies Vorherrschen im Endzustande bedingt durch einen äufserst geringen Wert von K; das zweite Glied im obigen Ausdruck fällt damit fort und der Geschwindigkeitsausdruck wird:

$$k\,C'^{n'}\,C''^{n''}\ldots$$

Derselbe sei jetzt auf specielle Fälle angewandt und experimentell geprüft.

1. Die monomolekulare Reaktion. (Zersetzung des Arsenwasserstoffs.)

Der einfachste Fall, den obiger Ausdruck in sich schliefst, bezieht sich darauf, dafs es sich nur um die Änderung einer einzigen Konzentration handelt, und auch der Wert des Exponenten n gleich eins ist. Wir haben dann den mathematischen Ausdruck:

$$-\frac{d\,.\,C}{d\,.\,t} = k\,C.$$

Chemisch umschrieben handelt es sich um denjenigen Fall, dafs nur ein einziger Körper sich total oder nahezu total verwandelt durch eine Reaktion, die sich im einfachen Molekül abspielt, wie beim Zerfall von Arsenwasserstoff nach der Gleichung:

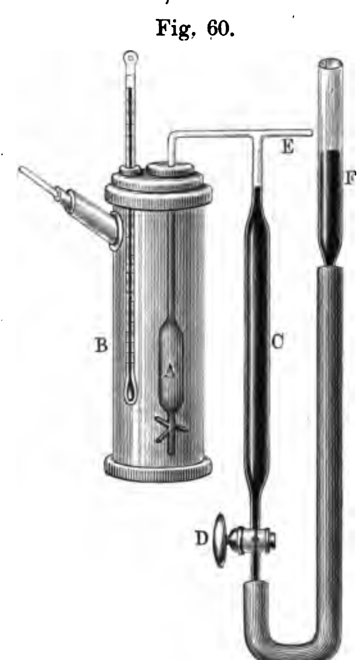
$$AsH_3 = As + 3\,H.$$

Die betreffende Umwandlung ist als monomolekular bezeichnet, und die in der Zeiteinheit umgewandelte Menge ist nach obigem

Ausdruck der vorhandenen Menge proportional. Dasselbe liefs sich auch ohnehin bei einem derartigen Vorgange erwarten.

Der Apparat, der zur Feststellung des Reaktionsganges benutzt wurde, hatte ein Reservoir *A* (Fig. 60), worin durch eine Kapillare *E*, nach Evakuieren, das Arsenwasserstoffgas eingeführt wird. Vor der Lampe wird *E* dann zugeschmolzen. Die Bestimmung der Menge und der zersetzten Menge findet durch Messung des Druckes bei bekanntem Volumen und bekannter Temperatur statt. Dazu ist in *C* Quecksilber und, indem *A* neben das Thermometer in Wasser gestellt ist, wird der Hahn *D* geöffnet und durch Heben oder Senken von *F* das Quecksilberniveau in *C* auf eine markierte Höhe gebracht. Die Niveaudifferenz in *C* und *F* giebt dann, unter Berücksichtigung des Barometerstandes, den Druck des Gases in *A* bei bestimmten Volum- und Temperaturverhältnissen an.

Fig. 60.



Damit steht aber die Menge des Arsenwasserstoffs in einfachem Zusammenhange. Da bei der Zersetzung zwei Moleküle des Gases drei Moleküle Wasserstoffgas bilden, neben festem Arsen, steigt der Druck durch die Zersetzung im Verhältnis von 2 : 3. Waren also Konzentration und Druck anfangs C_0 und P_0, ist der Druck nach t auf P_t gestiegen, so hängt damit die Konzentration C_t des noch vorhandenen Arsenwasserstoffs in folgender Weise zusammen:

$$P_t = P_0 + \frac{1}{2} P_0 \frac{C_0 - C_t}{C_0},$$

also:

$$C_t = C_0\left(3 - \frac{2 P_t}{P_0}\right).$$

Wird nun die Grundgleichung integriert, so entsteht:

$$-l.C_t = kt + \text{Konst.},$$

und für $t = 0$:

$$-l.C_0 = \text{Konst.},$$

also:

$$l \cdot \frac{C_0}{C_t} = kt,$$

und demnach:

$$\frac{1}{t} l \cdot \frac{P_0}{3P_0 - 2P_t} = k.$$

Die folgende Tabelle enthält das Versuchsresultat, erhalten beim Erhitzen in Diphenylamindampf (310°):

Zeit in Stunden t	Druck in Millimetern P	k
0	784,84	—
3	878,5	0,0908
4	904,05	0,0905
5	928,02	0,0908
6	949,28	0,0905
7	969,08	0,0906
8	987,19	0,0906

Die chemische Bedeutung des gefundenen Wertes $k = 0{,}0906$ erhellt aus der Beziehung:

$$-\frac{d.C}{Cd.t} = k.$$

Die Geschwindigkeit der Zersetzung ist derart, dafs, falls man während einer Stunde die Arsenwasserstoffmenge konstant erhält, also durch Beifügung die umgewandelte Menge ersetzt, dann ist bei 310° vom anfangs vorhandenen zerlegt 0,0906, d. h. 9,06 Proz. Es sei hinzugefügt, dafs der langsame Gang einer derartigen monomolekularen Reaktion beweist, dafs nicht alle Moleküle eines Gases im selben Zustande sich befinden, sonst würde entweder keines zerfallen oder alle gleichzeitig. Dies Verhalten erinnert also an Maxwells Auffassung, dafs in einem derartigen Gase sämtliche Temperaturen um den Mittelwert vertreten sind.

2. Die bimolekulare Reaktion.

Gehen wir jetzt schrittweise weiter, so handelt es sich zunächst um den Fall, dafs eine einzige Konzentration sich ändert,

dafs jedoch der betreffende Körper eine Umwandlung erleidet, wozu das Zusammenwirken zweier Moleküle notwendig ist. Der Geschwindigkeitsausdruck wird dann:

$$-\frac{d.C}{d.t} = k\,C^2.$$

Ein derartiger Fall scheint in der Zersetzung des Jodwasserstoffs vorzuliegen:

$$2JH = J_2 + H_2,$$

und S. 184 zeigte sich auch, dafs dann die Quadratform den Versuchen zu entsprechen scheint; nur verwickelt sich der Reaktionsgang dadurch, dafs es nicht bis zur völligen Zersetzung des Jodwasserstoffs kommt.

Ein zweiter Fall, worin auch zwei Moleküle, jetzt aber verschiedener Körper, eine Rolle spielen, der also auch als bimolekular zu bezeichnen ist, liegt in der Verseifung, z. B. von Äthylacetat durch Natron, vor:

$$C_2H_3O_2C_2H_5 + NaOH = C_2H_3O_2Na + C_2H_5OH.$$

Da hier die beiden reagierenden Moleküle verschieden sind, treten in der Grundgleichung zwei Konzentrationen auf, C_{I} und C_{II}. Die Geschwindigkeit kann nach Belieben durch $-\frac{d.C_{I}}{d.t}$ oder $-\frac{d.C_{II}}{d.t}$ vorgestellt werden, da die Abnahme von Natron und Äthylacetat Molekül für Molekül, also mit gleicher Geschwindigkeit, vor sich geht.

Die von Warder[1]), Reicher[2]), Ostwald[3]) und Arrhenius[4]) ausgeführten Versuche bestehen darin, dafs z. B. $^1/_{20}$ Normal-Kali und $^1/_{20}$ Normal-Äthylacetat dargestellt werden. Die diese Flüssigkeiten enthaltenden Flaschen läfst man zur Vorwärmung (gut verschlossen) mehrere Stunden im Thermostaten stehen. Vor dem Versuche giefst man 50 ccm von jeder Flüssigkeit in eine vorgewärmte Flasche und schüttelt die Mischung gut. Bei der Beobachtung wurden 10 ccm dieser Versuchsflüssigkeit abgemessen

---

[1]) Berl. Ber. **14**, 1361. — [2]) Liebigs Ann. **228**, 257; **238**, 276. — [3]) Journ. f. pr. Chem. [2] **35**, 112. — [4]) Zeitschr. f. physik. Chem. **1**, 110.

und dann möglichst kurz vor der Beobachtungszeit unter die Bürette gebracht. Vier Sekunden vor der Beobachtungszeit wurde der Bürettenhahn geöffnet und man liefs Säure in starkem Strome zufliefsen, bis zur vollständigen Neutralisation etwa 10 Proz. fehlten. (Die nötige Menge konnte man nämlich vorher sehr gut auf 10 Proz. genau schätzen.) Das beschriebene Ausfliefsen forderte ziemlich genau acht Sekunden. In den folgenden 10 bis 15 Sekunden konnte man die zur vollständigen Neutralisation nötige Säure durch vorsichtiges Zusetzen sehr genau bestimmen. Auch kann man eine bekannte überschüssige Säuremenge ausfliefsen lassen und zurücktitrieren.

Die Benutzung der Versuchsdaten ergiebt sich am besten aus der Reaktionsgleichung, beim Integrieren von:

$$-\frac{d.C_{I}}{d.t} = k\,C_{I}\,C_{II}$$

erhalten. Die Konzentration C_{I} ist der Alkalititer im gegebenen Augenblick; C_{II} ist dann der Titer des Esters im selben Momente und ergiebt sich als Differenz von C_{I} und dem nach vollständiger Umwandlung zurückbleibenden Alkalititer C_{∞}; ist Ester im Überschufs genommen, so ist, was die Bestimmung umständlicher macht, der betreffende Rest nach Abschlufs der Reaktion zu ermitteln; derselbe ist dann offenbar C_{I} beizufügen, um C_{II} zu erhalten. Nehmen wir den ersten Fall, Alkaliüberschufs, also:

$$C_{II} = C_{I} - C_{\infty} \quad \text{und} \quad -\frac{d.C_{I}}{d.t} = k\,C_{I}(C_{I} - C_{\infty}),$$

dann ergiebt Integration:

$$\frac{1}{C_{\infty}}\,l \cdot \frac{C_{I}}{C_{I} - C_{\infty}} = kt + \text{Konst.};$$

für $t = 0$ sei $C_{I} = C_0$:

$$\text{Konst.} = \frac{1}{C_{\infty}}\,l \cdot \frac{C_0}{C_0 - C_{\infty}},$$

$$\frac{1}{C_{\infty}}\,l \cdot \frac{C_{I}(C_0 - C_{\infty})}{C_0(C_{I} - C_{\infty})} = kt,$$

woraus:

$$k = \frac{1}{C_{\infty}t}\,l \cdot \frac{C_{I}(C_0 - C_{\infty})}{C_0(C_{I} - C_{\infty})}.$$

Es sei bemerkt, dafs die Anfangskonzentration durchaus nicht diejenige zu sein braucht, welche nach der Mischung besteht; man kann in jedem anderen Moment anfangen und thut sogar gut, das erste für die Rechnung benutzte Resultat nicht unnötig schnell nach dem Mischen zu ermitteln. Aus **Reichers** bei 9,6° gethanen Versuchen sei jetzt eine Reihe vorgeführt. Je 100 ccm der Alkali-Estermischung wurden genommen und der Titer T in $^1/_{24,83}$ ccm Normal-Flüssigkeit ausgedrückt. Es wird dann:

$$\frac{C_I(C_0 - C_\infty)}{C_0(C_I - C_\infty)} = \frac{T_I(T_0 - T_\infty)}{T_0(T_I - T_\infty)}$$

und

$$C_\infty = T_\infty \frac{N}{100} = \frac{T_\infty}{2483}.$$

Falls als Konzentrationseinheit, wie immer, das Kilogrammmolekül pro Kubikmeter, oder das Grammmolekül pro Liter, demnach hier die Normalität, genommen wird:

Zeit in Minuten t	Titer des Gemisches T	k
0	61,95	—
4,89	50,59	2,31
11,36	42,40	2,33
29,18	29,35	2,28
∞	14,92	—

Die Bezeichnung der Konstante k geht hervor aus der Beziehung:

$$k = -\frac{d.C_I}{C_I C_{II} d.t} = 2{,}3.$$

Ist $C_I = C_{II} = 1$, also die Lösung normal an Alkali und Ester, so wird, falls das Umgewandelte ersetzt wird, in einer Minute eine Menge verseift, die der 2,3fachen der ursprünglich vorhandenen entspricht. Die Reaktion geht also sehr schnell vor sich.

Es sei bemerkt, dafs die Reaktionsgleichung auch aus kinetischen Überlegungen hervorgeht, indem man berücksichtigt, dafs zur Vollziehung der Umwandlung ein Zusammentreffen der sich angreifenden Molekülpaare notwendig ist, die Zahl der Zusammenstöfse ist also voraussichtlich dem Umwandlungsbetrage proportional. In der Volumeinheit ist nun diese Zahl sowohl der

vorhandenen Alkalimenge als Estermenge resp. C_{I} und C_{II} proportional, und wir erhalten demnach:

$$-\frac{d.C_{\mathrm{I}}}{d.t} = k\,C_{\mathrm{I}}\,C_{\mathrm{II}}.$$

Auch die Einschränkung auf verdünnte Systeme (Lösungen oder Gase), die schon aus dem Zusammenhang mit dem Gleichgewichtsgesetz hervorging (S. 183), bewährt sich bei dieser kinetischen Ableitung, denn die Proportionalität der Zahl von Zusammenstöfsen mit C_{I} und C_{II} ist nur im Grenzfall zu erwarten, wo der von den Molekülen eingenommene Raum gegen den Totalraum verschwindet, was ebenfalls nur bei unendlicher Verdünnung stattfindet. Praktisch sind bei Zehntelnormalität und darunter die betreffenden Bedingungen erfüllt.

3. Die trimolekulare Reaktion.

Falls drei Moleküle zur Vollziehung einer Reaktion notwendig sind, lassen sich drei Fälle unterscheiden, je nachdem die Moleküle alle gleich, zwei davon gleich oder alle verschieden sind.

Hat man mit Gleichheit zu thun, so ist eine Geschwindigkeit proportional C^3 zu erwarten, in den beiden anderen Fällen resp. proportional $C_{\mathrm{I}}^2\,C_{\mathrm{II}}$ und $C_{\mathrm{I}}\,C_{\mathrm{II}}\,C_{\mathrm{III}}$.

Wiewohl, wie nachher zu erörtern ist, die mehrmolekularen Reaktionen zu den grofsen Seltenheiten gehören, kann doch von jedem der obigen drei Fälle ein Beispiel vorgeführt werden.

1. Sind die Moleküle gleich, so bietet sich die Cyamelidbildung aus Cyansäure:

$$3\,CNOH = C_3N_3O_3H_3,$$

worauf nachher zurückzukommen ist.

2. Sind nur zwei der reagierenden Moleküle gleich, so hat man die Umwandlung von Eisenchlorid und Zinnchlorür[1]):

$$2\,FeCl_3 + SnCl_2 = 2\,FeCl_2 + SnCl_4.$$

3. Für den Fall der Ungleichheit sämmtlicher Moleküle liegt die Untersuchung von Noyes und Wason vor[2]) über die von

---

[1]) Noyes, Zeitschr. f. physik. Chem. 16, 546. — [2]) Ebend. 22, 210.

Hood[1]) studierte Umwandlung von Eisenchlorür, Kaliumchlorat und Salzsäure. Es handelt sich also hier um die Gleichung:

$$-\frac{d.C_I}{d.t} = k\,C_I\,C_{II}\,C_{III}.$$

Die Bestimmungen wurden bei 20° ausgeführt und die Menge x des verschwundenen Eisenchlorürs durch Permanganat mit den bei Anwesenheit von Chlor notwendigen Vorsichtsmaſsregeln ermittelt. Sind dann A, B und C die anfangs vorhandenen Mengen von $FeCl_2$, ClO_3K und ClH, ausgedrückt in den Mengen, worin sie sich gegenseitig umwandeln, so sind nach t noch resp. $A-x$, $B-x$ und $C-x$ vorhanden, und obige Gleichung gestaltet sich zu:

$$\frac{d.x}{d.t} = k(A-x)(B-x)(C-x),$$

woraus nach Integration:

$$\frac{1}{C-A}\left\{\frac{1}{A-B}\,l.\frac{A-x}{B-x} + \frac{1}{C-B}\,l.\frac{B-x}{C-x}\right\} = kt + \text{Konst.}$$

und, indem für $t = 0$ auch $x = 0$:

$$\frac{1}{t(C-A)}\left\{\frac{1}{A-B}\,l.\frac{B(A-x)}{A(B-x)} + \frac{1}{C-B}\,l.\frac{C(B-x)}{B(C-x)}\right\} = k.$$

Wir lassen hier eine Reihe folgen und wählen, da dann die Rechnung sich bedeutend vereinfacht, einen Fall, worin $A = B = C$ ist. Die Grundgleichung wird dann:

$$\frac{d.x}{d.t} = k(A-x)^3,$$

woraus nach Integration:

$$\frac{1}{2(A-x)^2} = kt + \text{Konst.}$$

und, indem für $t = 0$ auch $x = 0$:

$$\frac{1}{2A^2} = \text{Konst.},$$

also:

$$\frac{1}{2(A-x)^2} - \frac{1}{2A^2} = \frac{x(2A-x)}{2A^2(A-x)^2} = kt$$

oder

$$\frac{x(2A-x)}{(2A^2A-x)^2t} = k.$$

---

[1]) Philos. Mag. [5] 6, 371; 8, 121; 20, 323. Siehe auch Schlundt und Warder über Einwirkung von JK, $KClO_3$ und ClH, Zeitschr. f. physik. Chem. 18, 674; 20, 625.



Im gewählten Fall (bei 20°) war $A = B = C = 0{,}1$, d. h. entsprechend der Oxydationsgleichung:

$$6\,FeCl_2 + KClO_3 + 6\,HCl = 6\,FeCl_3 + KCl + 3\,H_2O$$

war die Salzsäure 0,1 normal, während $FeCl_2$ und $KClO_3$ einem zehntelnormalen Reduktions- resp. Oxydationswert entsprachen:

Zeit in Minuten	$10\,x$	$10\,(A-x)$	k
0	0	1	—
5	0,048	0,952	1,04
15	0,122	0,878	0,99
35	0,238	0,762	1,03
60	0,329	0,671	1,01
110	0,452	0,548	1,06
170	0,525	0,475	1,01

4. Bestimmung der Molekülzahl, welche sich an einer Reaktion beteiligt.

Die verschiedenen Formen, welche die Gleichungen annehmen, je nachdem es sich um die Umwandlung des einzelnen Moleküls oder die Zusammenwirkung von deren resp. zwei oder drei handelt, erlaubt umgekehrt einen Rückschlufs auf die Zahl der zusammenwirkenden Moleküle, falls dieselbe unbekannt ist.

Im wesentlichen handelt es sich dann um zwei Methoden. Einmal läfst sich die Reaktion in deren zeitlichen Verlauf bei konstantem Volumen wie oben verfolgen, das andere Mal wird der Einflufs berücksichtigt, welchen Volumänderung auf die Geschwindigkeit des Vorganges hat.

Die erste Methode ist aus dem Vorhergehenden leicht ersichtlich. Man hat bei der Zersetzung des Arsenwasserstoffs nur die bimolekulare Gleichung anzusetzen, was durch die Art des Vorganges nicht ausgeschlossen ist, da derselbe folgenderweise vor sich gehen kann:

$$2\,AsH_3 = 2\,As + 3\,H_2.$$

Statt der Beziehung:

$$-\frac{d.C}{d.t} = k\,C$$

wäre dann:

$$-\frac{d.C}{d.t} = k\,C^2$$

die Grundgleichung, und konstant wäre der Ausdruck:

$$\frac{C_{\mathrm{I}}}{t}\left(\frac{1}{C_t} - \frac{1}{C_0}\right)$$

statt:

$$\frac{1}{t}\, l . \frac{C_0}{C_t},$$

welcher letztere konstant gefunden wurde.

So einfach dieses Merkmal sich, theoretisch betrachtet, zeigt, so zweideutig sind oft dessen Anweisungen, da in vielen Fällen während der Reaktion ändernde Einflüsse sich entwickeln, deren Wirkung das Reaktionsbild gänzlich verzerrt.

Völlig überlegen ist deshalb die andere, zweite Methode, welche sich auf den verschiedenen Einfluſs einer Volumänderung auf die Reaktionsgeschwindigkeit gründet. Stellen wir dazu die Gleichungen neben einander:

$$-\frac{d.C}{d.t} = k\, C, \qquad -\frac{d.C}{d.t} = k\, C_{\mathrm{I}} C_{\mathrm{II}}, \qquad -\frac{d.C}{d.t} = k\, C_{\mathrm{I}} C_{\mathrm{II}} C_{\mathrm{III}}.$$

Gehen wir jetzt vom Volumen v auf V, so wird die Geschwindigkeit sich, je nach dem Falle, ändern resp.

$$\left(\frac{d.C}{d.t}\right)_v : \left(\frac{d.C}{d.t}\right)_V = V : v \quad \text{oder} \quad V^2 : v^2, \quad \text{schlieſslich } V^3 : v^3,$$

was, falls nur V und v stark auseinander gehen, Differenzen bedingt, die jede die Reaktion störende Anomalie übersteigen. Sofort läſst sich auch die Molekülzahl n, d. i. der obige Exponent 1, 2 oder 3 berechnen, indem berücksichtigt wird, daſs sich die Konzentration mit dem Volumen umgekehrt proportional ändert, also:

$$C_v : C_V = V : v,$$

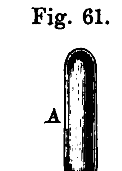
und somit:

$$n = \frac{log \cdot \left(\frac{d.C}{d.t}\right)_v - log \cdot \left(\frac{d.C}{d.t}\right)_V}{log \,.\, c_v - log \,.\, c_V}.$$

Ein derartiger Versuch zum Feststellen der Molekülzahl, welche bei der Bildung des Cyamelids aus Cyanursäure eine Rolle spielt:

$$n\, CNOH = C_n N_n O_n H_n,$$

sei hier erwähnt. Der Apparat (Fig. 61) enthält Cyansäure in *B* und ist luftleer in *A*. Dieser Zustand wurde erreicht, indem



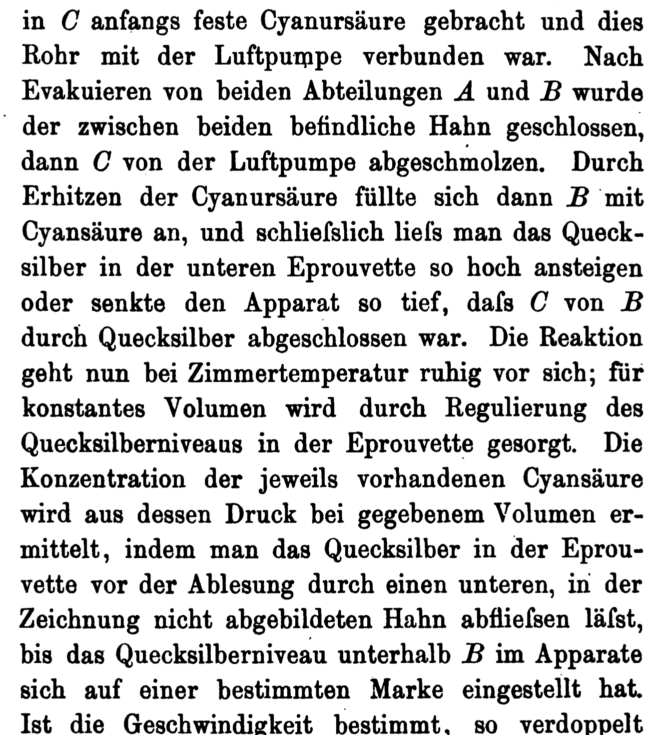


Fig. 61.

in *C* anfangs feste Cyanursäure gebracht und dies Rohr mit der Luftpumpe verbunden war. Nach Evakuieren von beiden Abteilungen *A* und *B* wurde der zwischen beiden befindliche Hahn geschlossen, dann *C* von der Luftpumpe abgeschmolzen. Durch Erhitzen der Cyanursäure füllte sich dann *B* mit Cyansäure an, und schliefslich liefs man das Quecksilber in der unteren Eprouvette so hoch ansteigen oder senkte den Apparat so tief, dafs *C* von *B* durch Quecksilber abgeschlossen war. Die Reaktion geht nun bei Zimmertemperatur ruhig vor sich; für konstantes Volumen wird durch Regulierung des Quecksilberniveaus in der Eprouvette gesorgt. Die Konzentration der jeweils vorhandenen Cyansäure wird aus dessen Druck bei gegebenem Volumen ermittelt, indem man das Quecksilber in der Eprouvette vor der Ablesung durch einen unteren, in der Zeichnung nicht abgebildeten Hahn abfliefsen läfst, bis das Quecksilberniveau unterhalb *B* im Apparate sich auf einer bestimmten Marke eingestellt hat. Ist die Geschwindigkeit bestimmt, so verdoppelt man das Reaktionsvolumen durch Öffnen des Hahnes zwischen *A* und *B* und bestimmt die Geschwindigkeit nochmals:

Zeit in Stunden t	Konzentration C	$\dfrac{\log \cdot \left(\frac{d \cdot C}{d \cdot t}\right)_v - \log \cdot \left(\frac{d \cdot C}{d \cdot t}\right)_V}{\log \cdot c_v - \log \cdot c_V}$
23	188,84 153,46	2,9
20	79,01 76,04	

Die Umwandlung ist also wahrscheinlich trimolekular. Hinzugefügt sei, dafs auf ähnlichem Wege Noyes und Wason (S. 191) die trimolekulare Natur der Einwirkung von Eisenchlorür, Kaliumchlorat und Salzsäure bestätigt haben.

In einer Hinsicht läfst sich die Methode der Molekülzahlbestimmung noch erweitern; wird in der Form:

$$-\frac{d.C}{d.t} = kC_{\rm I}^{n_{\rm I}} C_{\rm II}^{n_{\rm II}}$$

in irgend einer Weise eine Konzentration, z. B. $C_{\rm II}$, festgelegt (sie kann z. B. den anderen gegenüber sehr grofs gemacht werden), so fällt $C_{\rm II}$ aus dem Ausdruck weg, und derselbe wird:

$$-\frac{d.C}{d.t} = k_{\rm I} C_{\rm I}^{n_{\rm I}}, \text{ worin } k_{\rm I} = kC_{\rm II}^{n_{\rm II}}.$$

Derselbe erlaubt jetzt, die Zahl der Moleküle zu bestimmen, womit der Bestandteil, worauf sich $C_{\rm I}$ bezieht, in Reaktion tritt. Auf diese Weise machte es Ewan[1]) wahrscheinlich, dafs bei der langsamen Oxydation von Phosphor, Schwefel und Aldehyd der Sauerstoff sich mit dem Koefficienten $^1/_2$ beteiligt, was auf eine Wirkung von gespaltenem Sauerstoff (Atomen, Ionen) hinweisen mag.

Schliefslich noch die allgemeine Bemerkung, dafs sich beim Bestimmen der Molekülzahl, soweit untersucht, herausstellte, wie die Reaktionsmechanismen im allgemeinen überaus einfach sind und fast immer mono- oder bimolekular verlaufen. Drückt also eine Gleichung das Zusammenwirken mehrerer Moleküle aus, um dem Vorgange quantitativ zu entsprechen, so ist sie wahrscheinlich eine Zusammenfassung mehrerer nacheinander sich abspielender Vorgänge. Die Einwirkung von Jodwasserstoff auf Wasserstoffsuperoxyd:

$$2\,HJ + H_2O_2 = J_2 + 2\,H_2O$$

zeigte sich z. B. nicht tri-, sondern bimolekular[2]), und findet demnach wahrscheinlich stufenweise statt, wobei der erste Vorgang bimolekular ist, z. B.:

$$HJ + H_2O_2 = HJO + H_2O,$$
$$HJO + JH = H_2O + J_2.$$

In einigen Fällen ist diese Vermutung eines einfachen und stufenweisen Reaktionsvorganges durch den Versuch direkt be-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 16, 321; van't Hoff, l. c. 16, 413; Jorissen, l. c. 22, 34, 54; 23, 667. — [2]) Noyes, l. c. 18, 131.

stätigt. So die Verbrennung von Phosphorwasserstoff (PH_3), welche im ganzen genommen durch die Gleichung:

$$2 PH_3 + 4 O_2 = P_2O_5 + 3 H_2O,$$

und also als hexamolekular vorgestellt wird. Van der Stadt[1]) wies in diesem Falle nach, dafs das erste Stadium bimolekular ist und beim gegenseitigen Angriff im verdünnten Zustande, falls die Gase langsam ineinander diffundieren, scharf der folgenden Gleichung entspricht:

$$PH_3 + O_2 = PO_2H + H_2,$$

indem sich metaphosphorige Säure und Wasserstoff in theoretischer Menge bilden.

Smithells und Dent[2]) fanden entsprechend bei der Cyanverbrennung, im ganzen durch einen trimolekularen Vorgang vorstellbar:

$$C_2N_2 + 2 O_2 = 2 CO_2 + N_2,$$

dafs dieser Vorgang im ersten Stadium bimolekular verläuft:

$$C_2N_2 + O_2 = 2 CO + N_2,$$

indem die betreffende Menge Kohlenoxyd entsteht.

Ganz dasfelbe fanden Bone und Cain[3]) für die Acetylenverbrennung, heptamolekular nach:

$$2 C_2H_2 + 5 O_2 = 4 CO_2 + 2 H_2O.$$

Das erste Stadium entspricht aber wiederum einem bimolekularen Vorgange, der von Kohlenoxyd- und Wasserstoffbildung begleitet ist:

$$C_2H_2 + O_2 = 2 CO + H_2.$$

Kinetisch ist eine derartige Seltenheit mehrmolekularer Umwandlungen erklärlich. Die Wahrscheinlichkeit eines gleichzeitigen Zusammentreffens dreier Moleküle, und dann noch geeigneter Art, ist eine überaus geringe, und so wird, wenn nur irgend möglich, die Umwandlung fortschreiten durch dasjenige, was im vereinzelten Molekül, oder beim Zusammentreffen deren zwei, vor sich gehen kann.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 12, 322. Inaug.-Diss. Amsterdam 1893. — [2]) Journ. chem. soc. trans. 1894, p. 603. — [3]) l. c., Trans. 71, 26.

5. Beziehung zwischen Gleichgewichts- und Geschwindigkeitskonstante.

Falls man die Gleichgewichtsbedingung, wie S. 183, durch die Gleichung:

$$C_2'^{n_2'} C_2''^{n_2''} \ldots = K C_1'^{n_1'} C_1''^{n_1''} \ldots$$

vorstellt, und darin K als Gleichgewichtskonstante bezeichnet, so ist noch eine Beziehung zwischen derselben und der oben eingeführten Geschwindigkeitskonstante k hervorzuheben. Diese Beziehung geht aus der Gleichung hervor, falls man sich ein Gleichgewicht denkt ohne überschüssig vorhandene Körper; um ein Beispiel zu wählen, handle es sich um:

$$2\,Cl_2 + 2\,H_2O \rightleftarrows 4\,ClH + O_2.$$

Die Gleichgewichtsbedingung ist dann offenbar:

$$C^4_{ClH}\, C_{O_2} = K\, C^2_{Cl_2}\, C^2_{H_2O}.$$

Sind nun keine überschüssige Körper vorhanden, also Cl_2 und H_2O, sowie ClH und O_2 in Verhältnissen, wie sie der Umwandlung entsprechen, so entstehen einfache Beziehungen zwischen den Konzentrationen:

$$C_{ClH} = 4\, C_{O_2} \quad \text{und} \quad C_{Cl_2} = C_{H_2O}.$$

Wir können nun aber durch die Wahl der Konzentrationseinheit eine weitere Vereinfachung einführen, indem nicht die molekulare Menge, sondern die in der Gleichung eine Rolle spielende Menge, also resp. $2\,Cl_2$, $2\,H_2O$, $4\,ClH$ und O_2 als Einheit gewählt wird. Dann hat man nur mit zwei Konzentrationen zu thun, die man als Konzentration des ersten und zweiten Systems durch resp. C_1 und C_2 vorstellen kann. Die Gleichgewichtsbedingung wird jetzt:

$$C_2^{n_2} = K\, C_1^{n_1} \quad \ldots \ldots \ldots \quad 1)$$

worin

$$n_2 = n_2' + n_2'' + \cdots$$

und

$$n_1 = n_1' + n_1'' + \cdots$$

Bemerkt sei, dafs die jetzige Gleichgewichtskonstante nicht

immer der früheren gleich ist. Nennen wir erstere K_1 und letztere K_2, so besteht die Beziehung:

$$n_1'^{n_1'} n_1''^{n_1''} \ldots K_1 = n_2'^{n_2'} n_2''^{n_2''} \ldots K_2.$$

Das Geschwindigkeitsgesetz vereinfacht sich nun aber ebenfalls zu:

$$-\frac{d.C}{d.t} = k C^n,$$

worin unter Umständen die Konstante k von der früher benutzten differieren kann, wie es mit der Gleichgewichtskonstante der Fall war. Also ist für die reciproken Reaktionen, als deren Resultat das Gleichgewicht aufzufassen ist:

$$-\frac{d.C_2}{d.t} = k_2 C^{n_2}$$

und

$$-\frac{d.C_1}{d.t} = k_1 C^{n_1}.$$

Indem nun bei obiger Wahl der Einheiten die Konzentrationsabnahme des ersten Systems eine gleich grofse Konzentrationszunahme des zweiten veranlafst, wird in der dem Gleichgewicht zustrebenden Mischung die Totalgeschwindigkeit:

$$\frac{d.C}{d.t} = k_2 C_2^{n_2} - k_1 C_1^{n_1}.$$

Dieselbe mufs beim Gleichgewicht offenbar Null sein, somit:

$$k_2 C_2^{n_2} = k_1 C_1^{n_1} \quad \ldots\ldots\ldots \quad 2)$$

Durch Kombination von 1) und 2) erfolgt:

$$K = \frac{k_1}{k_2}.$$

Also die Gleichgewichtskonstante entspricht bei geeigneter Wahl der Konzentrationseinheiten dem Quotienten zweier Geschwindigkeitskonstanten.

Dieselbe Beziehung läfst sich in einfacher Weise kinetisch herleiten, indem ausgegangen wird von den beiden entgegengesetzten Geschwindigkeiten, die durch deren Gleichheit den Zustand des Gleichgewichts herbeiführen. Diese Geschwindigkeiten sind

$$-\frac{d.C_1}{d.t} = k_1 C_1^{n_1}$$

und

$$-\frac{d.C_2}{d.t} = k_2 C_2^{n_2},$$

deren Gleichheit fordert also:

$$k_1 C^{n_1} = k_2 C^{n_2},$$

was nichts anderes als die Gleichgewichtsbedingung ist, worin $\frac{k_1}{k_2}$ statt K.

Es sei diese Beziehung an einem Falle geprüft, wo die experimentelle Bestimmung der entgegengesetzten Geschwindigkeit mit Untersuchung des Gleichgewichts Hand in Hand ging. Es handelt sich dabei um eine Untersuchung von Knoblauch[1]) über die Bildung von zusammengesetztem Äther:

$$C_2H_4O_2 + C_2H_5OH = C_4H_8O_2 + H_2O.$$

Die Werte von n sind hier alle gleich eins, was die theoretische Behandlung sehr erleichtert. Die Geschwindigkeit der Esterbildung wurde bestimmt bei 25°, indem 3,001 g Essigsäure auf 50 ccm gebracht wurden, mit einer Mischung von Alkohol und Wasser im Molekularverhältnis, die zur Beschleunigung der Reaktion etwas Salzsäure enthielt. Ein Liter dieser Flüssigkeit enthält in Grammmolekülen 1 Essigsäure und 12,756 Alkohol resp. Wasser. Aus der ersten Reaktionsperiode, worin die Geschwindigkeit noch ziemlich konstant ist, also wenig beeinflufst von Konzentrationsänderung und Reaktionsprodukt, läfst sich k_1 ermitteln, aus der Esterbildungsgeschwindigkeit $(\Delta C_{Ester} : \Delta t)$:

Zeit in Minuten	ΔC_{Ester}	$\frac{\Delta C_{Ester}}{\Delta t}$
0	0	
		0,00302
44	0,1327	
		0,00307
53	0,1628	
		0,00298
62	0,1847	
		0,00304
70	0,2128	

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 22, 268. Siehe auch Küster, l. c. 18, 161.

also:

$$\frac{\Delta C_{Ester}}{\Delta t} \text{ im Mittel } 0{,}00303.$$

Indem nun

$$\frac{d \,.\, C_{Ester}}{d \,.\, t} = k_1 \, C_{Säure} \, C_{Alkohol}$$

ist, und

$$C_{Säure} = 1, \; C_{Alkohol} = 12{,}756,$$

wird:

$$k_1 = \frac{0{,}00303}{12{,}756} = 0{,}000238.$$

Die Geschwindigkeit der Esterzersetzung wurde bestimmt in einer Flüssigkeit, die pro Liter 1 Grammmolekül Äthylacetat und 12,215 Alkohol resp. Wasser enthält, und ebensoviel Salzsäure wie im vorigen Versuch. Die Ergebnisse waren:

Zeit in Minuten	$\Delta C_{Säure}$	$\frac{\Delta C_{Säure}}{\Delta t}$
0	0	
		0,000996
78	0,0777	
		0,001003
86	0,0862	
		0,000989
94	0,093	

also:

$$\frac{\Delta C_{Säure}}{\Delta t} \text{ im Mittel } 0{,}000996.$$

Indem nun

$$\frac{d \,.\, C_{Säure}}{d \,.\, t} = k_2 \, C_{Ester} \, C_{Wasser}$$

ist, und

$$C_{Ester} = 1, \; C_{Wasser} = 12{,}215,$$

wird:

$$k_2 = \frac{0{,}000996}{12{,}215} = 0{,}0000815.$$

Die Gleichgewichtskonstante K in der Beziehung:

$$C_{Ester} \, C_{Wasser} = K \, C_{Säure} \, C_{Alkohol},$$

welche also gleich $\frac{k_1}{k_2}$ sein soll, wurde aus dem Endzustande beim ersten Versuch festgestellt, wo die Esterbildung im Maximum 0,7144 Grammmolekül pro Liter betrug. Also waren:

$$C_{Ester} = 0{,}7144, \quad C_{Wasser} = 12{,}756 + 0{,}7144,$$
$$C_{Säure} = 1 - 0{,}7144, \quad C_{Alkohol} = 12{,}756 - 0{,}7144,$$

demnach:

$$K = \frac{0{,}7144 \times 13{,}4704}{0{,}2856 \times 12{,}0416} = 2{,}84,$$

während:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{0{,}000238}{0{,}0000815} = 2{,}92.$$

6. Natur der die Reaktionsgeschwindigkeit hemmenden Wirkungen.

Wie anfangs bemerkt, ist die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit als das Resultat zweier Faktoren zu betrachten, welche resp. als „treibende Kraft" und „hemmende Wirkung" bezeichnet wurden. Um letztere handelt es sich jetzt und, da dieselbe sich durchaus nicht unter einheitlichen Gesichtspunkt bringen läfst und auch wohl von Fall zu Fall ganz verschiedener Natur ist, empfiehlt es sich hier, an der Hand bestimmter Thatsachen schrittweise vorzugehen.

a. Natur der hemmenden Wirkungen bei physikalischen Zustandsänderungen.

α) Die Notwendigkeit der Molekularorientierung. Richtet man sich hier zu den beiden fundamentalen gegenseitigen Änderungen von fest zu flüssig einerseits, zur Dampfbildung und Kondensation anderseits, so ist aus beiden Erscheinungen ein ganz bestimmter Faktor hervorzuheben, welcher die Geschwindigkeit beeinflufst.

Beim Schmelzen und Erstarren ist wesentlich, dafs die hemmende Wirkung beim Schmelzen fehlt und die Geschwindigkeit dort also der Wärmezufuhr proportional ist; ein fester Körper läfst sich mit anderen Worten nicht über seinen Schmelzpunkt erhitzen. Bekanntlich ist die von Carnelley für das Eis aufgestellte entgegengesetzte Behauptung durch den Versuch widerlegt, und gelingt es trotz kräftigster Wärmequelle nicht, dasfelbe über den Schmelzpunkt zu erhitzen. Wichtig ist hier die Thatsache, dafs Unterkühlung von Flüssigkeiten unter den Schmelzpunkt bekanntlich erreichbar ist, und dafs sich sogar Messungen

von Erstarrungsgeschwindigkeiten [1]) bei gegebener Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes anstellen lassen. Die Ursache, der Zeitaufwand im letzteren Falle, hängt wahrscheinlich mit der notwendigen Molekularorientirung beim Erstarren zusammen, welche Bewegung selbstverständlich Zeit beansprucht, während beim Schmelzen die Molekularstellung bleiben kann und nur eine kleine Volumänderung erfolgt.

β) Die Notwendigkeit der örtlichen Verschiebung. Bei der Verdampfung und Kondensation tritt ein zweiter Faktor auf, welcher die Geschwindigkeit beherrscht; es sind hier die den verschiedenen räumlichen Entfernungen entsprechenden Bewegungen, die zu machen sind, um entweder den gröſseren Dampfraum anzufüllen oder umgekehrt. Die Geschwindigkeit wird hier also mit bedingt von Erscheinungen, die ins Gebiet der Diffusion fallen.

γ) Kapillare Einflüsse. Noch ein dritter Faktor ist bei diesen physikalischen Umwandlungen zu erörtern; es ist die Anwesenheit der ersten kleinen Menge vom Umwandlungsprodukt, welche wenigstens beim Erstarren und bei der Kondensation notwendig ist. Die hierdurch veranlaſsten Beschleunigungen liegen wohl auf dem Gebiete der Kapillarwirkungen. Hinzugefügt sei, daſs wahrscheinlich beim Dampf oberhalb einer gewissen Dichte spontan Kondensation erfolgt, und eine Flüssigkeit unterhalb einer gewissen Temperatur spontan erstarrt. So läſst sich nach Ostwald [2]) Phenol (Schmelzp. 37,5°) nicht unter 24° abkühlen, ohne fest zu werden. Er unterscheidet deshalb stabilen, metastabilen und labilen Zustand; nur im letzteren findet unbedingt Umwandlung statt.

b. Natur der hemmenden Wirkungen bei chemischen Zustandsänderungen.

Wie sich immer die physikalischen Änderungen beim Vergleich mit den chemischen als die einfacheren herausstellen, treten auch bei der chemischen Umwandlung sämtliche „hem-

---

[1]) Gernez, Journ. d. Phys. [2] 2, 159. Tammann, Zeitschr. f. physik. Chem. 23, 326. — [2]) Zeitschr. f. physik. Chem. 22, 289.

menden Wirkungen", die schon auf physikalischem Gebiete sich zeigten, beim Studium der Reaktionsgeschwindigkeit mitunter als Störungen des normalen Reaktionsganges auf.

α) Die Notwendigkeit der Molekularorientierung ist bei chemischen Änderungen offenbar eine tiefer gehende und führt wie im Knallgase Zustände von scheinbarem Gleichgewicht herbei, die auch durch Berührung mit dem stabilen Körper nicht geändert werden. Ihr Analogon auf physikalischem Gebiete finden sie wohl in den stark unterkühlten, amorph erstarrten Flüssigkeiten, z. B. Glassorten. Vergleicht man jetzt mit diesen physikalischen Umwandlungen des Schmelzens und Erstarrens die entsprechenden Änderungen auf chemischem Gebiete, und zunächst die halbwegs liegenden Änderungen der Krystallform, z. B. beim Schwefel, so ist einerseits charakteristisch, dafs auch oberhalb der Umwandlungstemperatur rhombischer Schwefel bestehen kann, während feste Körper nicht über deren Schmelzpunkt erhitzbar sind. Seine Erklärung findet dies wohl darin, dafs im ersten Falle der oberhalb der Umwandlungstemperatur gebildete Zustand durch eine bestimmte Molekularorientierung bedingt ist. In zweiter Linie ist zu bemerken, dafs, während derartige Änderungen der Krystallform bei ziemlich weichen Körpern, wie z. B. Chlorkohlenstoff (C_2Cl_6), Ammoniumnitrat u. s. w., schnell vor sich gehen, dieselben bei härteren Körpern auf einen Widerstand stofsen. Schon die gegenseitigen Umwandlungen des Schwefels, speciell die Rückverwandlung in die rhombische Form, geht in der Nähe der Umwandlungstemperatur (S. 18) äufserst langsam vor sich, und nur unter Anwendung eines Lösungsmittels, durch dessen Vermittelung die notwendige Desorientierung und Orientierung offenbar erleichtert werden kann, läfst sie sich überhaupt beobachten. Etwas weiter unterhalb der Umwandlungstemperatur findet, entsprechend dem Ansteigen der „treibenden Kraft", die Umwandlung mit gröfserer Geschwindigkeit statt; kühlt man aber weiter, unterhalb 0°, dann tritt wiederum die Hemmung in den Vordergrund[1]). Dem entsprechen, speciell auf

[1]) Ruys, Recueil des trav. chim. des Pays-Bas 111, 1.

dem Mineralgebiete, die zahllosen Formen (von sämtlichen dimorphen Formen wenigstens eine), die in einem Zustande von scheinbarem Gleichgewicht vollkommen beharren, wie z. B. Aragonit, indem bei gewöhnlicher Temperatur dem stabilen Zustande des Calciumkarbonats wohl Kalkspath entspricht.

β) Die Notwendigkeit der örtlichen Verschiebung. Handelt es sich um Reaktionen, wobei das Zusammenwirken mehrerer Moleküle notwendig ist, so wird offenbar die Geschwindigkeit, womit dieselben sich gegeneinander bewegen, ein wesentlicher Faktor beim zeitlichen Verlauf sein. Das Lösungsmittel resp. Medium, worin die Reaktion vor sich geht, kann in dieser Hinsicht von Einfluſs sein, und dessen innere Reibung kommt dabei wohl in erster Linie zur Geltung. Da das Lösungsmittel noch in anderer Weise wirken kann, seien die diesbezüglichen Ergebnisse erst später zusammengestellt.

γ) Kapillare Einflüsse. Dieselben zeigen sich auf chemischem wie auf physikalischem Gebiete darin, daſs die Anwesenheit eines Körpers dessen Weiterbildung fördert, unter Umständen erst möglich macht, wie beim Auskrystallisieren übersättigter Lösungen und bei der gegenseitigen Umwandlung verschiedener krystallisierter Formen. Ein zweites Moment ist noch speciell bei der Umwandlung in Gasen mit zu berücksichtigen: die unter Kapillareinfluſs erfolgende lokale Kondensation hat bei Reaktionen, die durch Volumverkleinerung beschleunigt werden, bei polymolekularen Reaktionen also, einen beschleunigenden Einfluſs. So wirkt z. B. bei der trimolekularen Cyamelidbildung aus Cyansäure:

$$3\,CNOH = C_3N_3O_3H_3$$

die sich bildende Schicht von Cyamelid an der Gefäſswand in hohem Grade beschleunigend, während beim monomolekularen Arsenwasserstoffzerfall:

$$AsH_3 = As + 3\,H$$

die sich bildende Arsenschicht kaum merklichen Einfluſs ausübt.

δ) Hemmende Einflüsse, welche für die chemische Umwandlung charakteristisch erscheinen. Vom molekularmechanischen Standpunkte betrachtet, hat, wie bemerkt, die

chemische Umwandlung mit der physikalischen Zustandsänderung gemein, dafs erstens in den polymolekularen Reaktionen räumliche Verschiebungen notwendig sind, wie bei Verdampfung und Kondensation; dafs dann bei Umwandlungen im festen Zustande, etwa Änderung der Krystallform, Molekularorientierungen stattfinden müssen, wie beim Erstarren; und dafs speciell in den letzteren Fällen kapillare Einflüsse, Anwesenheit des zu bildenden Körpers z. B., sich geltend machen können. Sämtliche mechanische Notwendigkeiten entsprechen Einflüssen, die dem Vorgang im Wege stehen können, also hemmende Einflüsse, welche die Reaktionsgeschwindigkeit herabsetzen oder gar die Umwandlung verhindern.

Es giebt nun aber auf chemischem Gebiete noch eine ganze Reihe von Fällen, wo Körper oder Körpersysteme in ihrem Zustande beharren, wiewohl die oben beregten hemmenden Wirkungen nicht mehr vorhanden sind. Am schlagendsten zeigt dies wohl die Isomerie: man denke sich ein Isomerenpaar, wie Fumar- und Maleïnsäure, wovon letztere beim Erwärmen, bei Anwesenheit einer Spur Brom und Beleuchtung, in erstere übergeht, und also als die weniger stabile zu betrachten ist. Nimmt man sämtliche obige Hemmungen fort, bringt man z. B. Maleïnsäure in gelöstem Zustande mit Fumarsäure in Berührung, so bleibt dennoch Maleïnsäure, was sie war, und an äufserst kleine Reaktionsgeschwindigkeit ist in allen derartigen Fällen kaum zu denken. Molekularmechanisch betrachtet ist dann auch, und zwar in erster Linie, neben Molekularverschiebung und Orientierung bei chemischen Umwandlungen, Verschiebung resp. Austausch von Atomen notwendig, welche ebenso gut durch hemmende Einflüsse zurückgehalten werden kann als das Glas, um sich in den Krystallzustand, also in Réaumurporzellan, zu verwandeln.

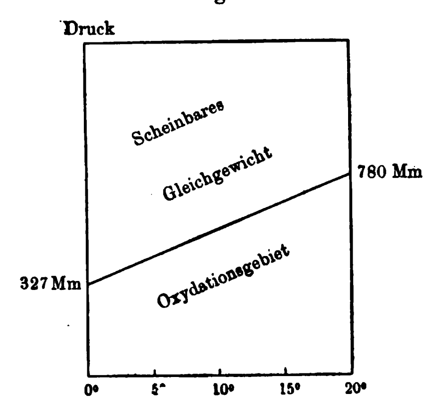
Abgesehen von derartigen Betrachtungen, ist es wichtig, dafs mehrere, speciell neuere Experimentalergebnisse darauf hinweisen, dafs jeder Körper und jeder Körperkomplex in einem durch Umstände, wie Temperatur und Druck, scharf umschriebenen Gebiete im Zustande von sogenanntem scheinbaren Gleichgewicht

beharren kann. Die ältesten hierauf deutenden Beobachtungen beziehen sich wohl auf das Leuchten, also die Oxydation des Phosphors. Schon Davy fand, dafs oberhalb bestimmten Sauerstoffdrucks dies Leuchten aufhört und Joubert[1]) stellte diese Grenze in deren Zusammenhang mit der Temperatur genauer fest und fand, dafs das Leuchten unterhalb folgender Druckgrenzen eintritt:

Temperatur	Sauerstoffdruck	Temperatur	Sauerstoffdruck
1,4°	355 mm	9,3°	538 mm
3°	387 „	11,5°	580 „
4,4°	408 „	14,2°	650 „
5°	428 „	18°	730 „
6°	460 „	19,2°	760 „
8,9°	519 „		

Dies Resultat, graphisch eingetragen mit Hülfe zweier Achsen, einer vertikalen für den Druck, einer horizontalen für die Temperatur (Fig. 62), entspricht einer ziemlich geraden Linie, die das Zeichenfeld verteilt, in eine obere Hälfte, wo keine Oxydation, eine untere, wo dieselbe wohl stattfindet. Erstere entspricht also dem Gebiete des sog. scheinbaren Gleichgewichtes.

Fig. 62.



Entsprechende Resultate sind neulich von Hélier[2]) und Pélabon[3]) erhalten. Ersterer findet, dafs zwischen gewifsen Temperaturgrenzen die Umwandlung von Knallgas in Wasser, von Kohlenoxyd und Sauerstoff in Kohlensäure eine begrenzte ist, und dafs, wie lange auch in Berührung mit glasirtem Porzellan erhitzt, im ersten Falle nicht mehr als folgender Prozentsatz bei der daneben angegebenen Temperatur sich verwandelt:

[1]) Thèse sur la Phosphorescence du Phosphore, Paris 1874. — [2]) Compt. rend. 122, I, 566. — [3]) l. c. 124, 360.

Temperatur	Grenze	Temperatur	Grenze
180°	0,04 Proz.	433°	30,81 Proz.
200°	0,12 „	498°	56,38 „
239°	1,3 „	620°	84,52 „
260°	1,6 „	637°	85,65 „
331°	9,78 „	825°	96,1 „
376°	25,11 „	845°	Explosion
416°	35,7 „		

Pélabon fand, dafs die Bildung und Zersetzung von Selenwasserstoff, welche oberhalb 325° zu einer bestimmten Mischung von Verbindung und den Elementen führt, gleichgültig, ob von ersterer oder von den lezteren ausgegangen wird, unterhalb 325° nicht zum selben Endzustande führt. Das Gleichgewicht

$$SeH_2 \rightleftarrows Se + H_2$$

wird, nach den früher entwickelten Gesetzen, durch die Bedingung

$$\frac{C_{SeH_2}}{C_{H_2}} = \frac{p_{SeH_2}}{p_{H_2}} = \frac{p_2}{p_1} = K$$

beherrscht. Dem entsprechend giebt der Autor für jede beobachtete Temperatur den erreichten Endwert für $\frac{p_2}{p_1 + p_2}$ an:

Temperatur	Zeit des Erhitzens	Endwert für $\frac{p_2}{p_1 + p_2}$ Bildung	Zersetzung
300°	212 Stdn.	0,124	0,172
300°	322 „	0,127	0,17
315°	196 „	0,164	0,185
315°	320 „	0,1625	0,1801
325°	175 „	0,187	0,193
325°	213 „	0,1882	0,192

Es sei bemerkt, dafs die hiermit umschriebene Grenze, welche das Gebiet des scheinbaren Gleichgewichts abschliefst, keineswegs festliegt. Beim Leuchten des Phosphors z. B. hängt dieselbe vom Feuchtigkeitszustande ab. Die Bildung von Knallgas anderseits hängt enge zusammen mit demjenigen, womit das Gas sich in Berührung befindet. Mitscherlich[1]) giebt z. B. die Explosionstemperatur im Glasgefäfs zu 674° statt 845° an.

Thermodynamisch läfst sich die Existenz derartiger scheinbarer Gleichgewichte möglicherweise dahin deuten, dafs die

[1]) Berl. Ber. 26, 164; siehe auch V. Meyer, l. c. S. 428.

Gesamtarbeit, welche eine Umwandlung zu leisten vermag, nicht der treibenden Kraft in jedem Stadium dieser Umwandlung entspricht. Sie würde das thun, falls von Augenblick zu Augenblick dasselbe stattfindet. Handelt es sich jedoch um eine Orientierung, so ist das offenbar keineswegs der Fall, und es ist sehr leicht möglich, daſs sich eine gesamte positive Arbeitsleistung mit einer negativen in einzelnen Perioden der Verwandlung paart. Diese würden aber eben so vielen scheinbaren Gleichgewichtsformen, resp. polymorphen Zuständen oder Isomeren entsprechen.

7. Schluſsfolgerungen in Bezug auf Bestimmung von Reaktionsgeschwindigkeiten.

Bei den vielen Einflüssen, die sich nach obigem in Bezug auf Reaktionsgeschwindigkeit geltend machen, ist es leicht erklärlich, daſs der normale Reaktionslauf, wie er von der Gleichung

$$-\frac{d.C}{d.t} = k\, C_{\mathrm{I}}^{n_{\mathrm{I}}}\, C_{\mathrm{II}}^{n_{\mathrm{II}}} \ldots$$

gefordert wird, nur unter Berücksichtigung sämtlicher Faktoren sich ungestört zeigt.

Im Vordergrunde steht die Hauptbedingung, daſs obige Gleichung nur für ziemlich weitgehende Verdünnung (praktisch Zehntelnormalität) Gültigkeit beansprucht.

Daneben stehen aber die durch den Vorgang, resp. dessen Produkte, veranlaſste Störungen, welche meistens in einer anfangs auftretenden, durch die Anwesenheit der Produkte veranlaſsten Beschleunigung sich zeigen. Diese Einflüsse lassen sich am geeignetsten beseitigen durch Anwendung eines Lösungsmittels, dessen überwältigende Menge dann den Einfluſs von Neuprodukten öfters in genügender Weise zurückdrängt.

Am wenigsten Erfolg haben eben aus diesem Grunde die Bestimmungen bei Gasreaktionen gehabt, wo die Produkte der Umwandlung sich in deren vollen Wirkung geltend machen können. Beseitigt sind hier bisher diese Schwierigkeiten nur für den Fall der langsamen Spaltung von Arsen- und Phosphorwasserstoff (S. 185) und für die Jodwasserstoffbildung oder dessen Zerlegung (S. 184).

§. 2. Empirisches aus der Reaktionsgeschwindigkeitslehre.

Wie einleitend (S. 170) betont wurde, handelt es sich hier um diejenigen Thatsachen aus dem Gebiete der Reaktionsgeschwindigkeit, welche sich noch nicht bestimmten Gesetzen unterordnen lassen. Dabei ist jedoch eine Auswahl getroffen, indem nur dasjenige vorzuführen ist, das, soweit jetzt schon ersichtlich, in nicht allzu losem Zusammenhange steht mit demjenigen, was sich gesetzmäfsig feststellen läfst. Dem entsprechend haben wir uns auf die vier folgenden Abschnitte beschränkt:

A. Einflufs von Umgebung und Medium auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

B. Einflufs von der Temperatur.

C. Einflufs vom Druck auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

D. Die fortschreitende Reaktionswelle.

Da es sich jetzt in erster Linie um das empirische Material handelt, sind auch die Thatsachen zunächst und ziemlich vollständig vorgeführt, während dieselben früher mehr dienten, um etwaige Gesetzmäfsigkeiten an deren Hand zu entwickeln oder zu prüfen. Daneben ist dann aber die Theorie möglichst in derjenigen Richtung entwickelt, die sich den erwähnten Thatsachen zuwendet. Ein gemeinsames Streben wird dabei immer in den Vordergrund treten, und zwar die Gleichgewichtsgesetze und damit die Thermodynamik in den Dienst der Lehre von der Reaktionsgeschwindigkeit zu stellen.

A. Einflufs von Umgebung und Medium auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

1. Einflüsse, die nur die Geschwindigkeit, nicht das Gleichgewicht ändern.

a. Kontaktwirkung. Das Eigentümliche der Kontaktwirkung besteht bekanntlich darin, dafs bestimmte Körper eine Reaktion beschleunigen resp. einleiten, scheinbar ohne dabei sich zu ändern; wenigstens sind die betreffenden Substanzen nach

Ablauf der Reaktion in ursprünglicher Menge und ursprünglichem Zustande zurückzufinden und können dem entsprechend in unbeschränkten Mengen die Verwandlung herbeiführen.

Als empirischer und theoretischer Grundsatz ist bei derartigen Wirkungen hervorzuheben, dafs zwar die Geschwindigkeit, jedoch nicht die Gleichgewichtslage dadurch geändert wird. Lemoine[1]) fand z. B. 0,186 für die zersetzte Jodwasserstoffmenge bei 350° ohne Platinschwamm, während Hautefeuille bei dessen Anwesenheit 0,19 gefunden hatte; dasfelbe wurde auch von Ditte[2]) für die Bildung des Selenwasserstoffs bei Ab- und Anwesenheit von Bimsstein im grofsen Ganzen gefunden; bei hohen Temperaturen (440°), wobei die scheinbaren Gleichgewichtszustände (S. 206) keine Rolle mehr spielen, fanden sich in Parallelversuchen ohne und mit Bimsstein resp. 45,2 und 46,82 gebildet.

Theoretisch würde man auch, bei Annahme von Einflufs derartiger Kontaktwirkungen auf das Gleichgewicht, auf ein Perpetuum mobile stofsen, indem das eine Mal die Kontaktsubstanz weggenommen, das andere Mal zugegeben wird; ein fortwährendes Hin- und Hergehen der Umwandlung wäre davon die Folge, was zu irgend einer Arbeitsleistung ohne Temperaturerniedrigung verwendbar wäre und so in Gegensatz zu den Forderungen der Thermodynamik käme.

Aus dieser Unfähigkeit derartiger Kontaktsubstanzen zur Bewirkung einer Gleichgewichtsverschiebung geht nun aber unmittelbar die Notwendigkeit hervor, dafs die Kontaktsubstanz, falls sie eine der beiden zu einem Gleichgewicht führende Reaktionen beschleunigt, sie das auch mit dem reciproken Vorgang thun mufs. Wird also die Jodwasserstoffzersetzung durch Platinschwamm beschleunigt, so mufs das auch mit der Bildung von Jodwasserstoff stattfinden, wie thatsächlich bestätigt wurde.

Molekularmechanisch lassen sich die Kontaktwirkungen vielleicht vergleichen mit den Lösungsmitteln bei gegenseitiger

---

[1]) Ann. de Chim. et de Phys. 1877 [5], XII. — [2]) Compt. rend. 1872, p. 980.

Umwandlung verschiedener Krystallformen, indem sie die mit der notwendigen Atomverschiebung zusammenhängenden Hemmungen heben. Es läfst sich dann erwarten, dafs sie die damit in Zusammenhang gebrachte Grenze des scheinbaren Gleichgewichts (S. 206) verschieben. Wesentlich bei der Erklärung ist auch die Rolle, welche die Kondensation bei derartigen, durch Kontakt wirkenden, im allgemeinen porösen Körpern spielen kann; sie ist wohl der Wirkung eines lokal sehr hohen Druckes vergleichbar, während beim Platinschwamm sich daran noch die unmittelbare Nähe eines gut leitenden Metalles verbindet (siehe S. 180).

b. Wirkung von Feuchtigkeitsspuren. Während schon Bunsen und Roscoe fanden, dafs auf die Geschwindigkeit der Salzsäurebildung aus Chlorknallgas durch Licht die Anwesenheit ganz geringer Gasspuren einen sehr bedeutenden, hemmenden Einflufs ausübt, wurde vor einiger Zeit[1]) die Aufmerksamkeit von neuem gelenkt auf die Wirkung der Feuchtigkeit, auch ganz geringer Spuren, bei Reaktionen, wobei der komplizierende Faktor des Lichtes keine Rolle spielt. Fand Myers, dafs Kohlenstoff in trockenem Sauerstoff nicht verbrannte, so zeigte Dixon, dafs die Kohlenoxyd-Sauerstoff-Mischung durch Trocknen über Phosphorpentoxyd ihre Endzündbarkeit einbüfst und Baker fügte eine ganze Reihe entsprechender Thatsachen auf verschiedenem Gebiete hinzu, woraus hervorgeht, dafs viele Reaktionen durch Feuchtigkeitsspuren entweder sehr beschleunigt oder erst möglich gemacht werden. Davon sei als Beispiel das Ausbleiben der NO_2-Bildung beim Zusammenbringen von trockenem Stickstoffoxyd und Sauerstoff hervorgehoben.

Da es sich wieder um ganz kleine Mengen handelt, die unverändert aus der Reaktion hervortreten, gilt auch hier dasjenige, was (S. 210) für Kontaktwirkung erörtert wurde, mit Ausnahme der damaligen Lokalisierung. Derselbe Grundsatz ist also anwendbar; die betreffenden Einflüsse wirken nicht auf das Gleichgewicht und müssen sich also auf reciproke Reaktionen

---

[1]) Dixon, Phil. Trans. 1884, 11, 629. Baker, Chem. Soc. Trans. 1885, p. 349; 1894, p. 612; Proc. 1893, p. 129; Proc. Roy. Soc. 45, 1.

in gleichem Sinne und gleichem Grade (proportionale Änderung der Geschwindigkeitskonstanten) bemerkbar machen. Dasſelbe wurde auch von Baker in ganz schlagender Weise bei Vereinigung resp. Trennung von Salzsäure und Ammoniak gefunden: Vollkommen getrocknet, treten beide Gase ohne Kontraktion oder Nebelbildung zusammen, während anderseits trockenes Chlorammonium beim Verdampfen ungeänderten Chlorammoniumdampf erzeugt. Feuchtigkeit führt im ersten Falle sofort zur Vereinigung; im letzten bekanntlich zur Spaltung.

Mit der Erklärung liegt es bisher so, daſs, indem die beschleunigende Wirkung der Feuchtigkeit in mehr als zwanzig der verschiedensten Reaktionen nachgewiesen wurde, wohl kaum an eine specifisch chemische Wirkung zu denken ist. Baker[1]) betont, daſs die durch Feuchtigkeitsspuren auftretende elektrische Leitfähigkeit (S. 180) und auch die nachher zu betonende ausnahmsweise hohe Dielektricitätskonstante des Wassers eng mit der Erscheinung zusammenhängen[2]).

2. Einflüsse, die sowohl auf Geschwindigkeit als auch auf Gleichgewicht wirken.

Handelt es sich um Änderung der Umgebung, worin sich eine Reaktion abspielt, indem z. B. dem Lösungsmittel andere Substanzen zugegeben werden oder gar das ganze Lösungsmittel durch ein anderes ersetzt wird, so kann, falls direkte chemische Wirkung nicht stattfindet, auch noch von Kontaktwirkung gesprochen werden in dem Sinne, daſs die beigefügte Substanz resp. das neue Lösungsmittel ungeändert nach Abschluſs der Reaktion zurückzufinden ist. Jetzt ist jedoch die Wirkung insofern eine andere, daſs es sich nicht mehr um den Einfluſs von Spuren, oder lokal wirkenden Substanzen handelt, sondern um Einflüsse, die den inneren Molekularzustand in den reagirenden Körpern ändern können, wie dies z. B. die Änderung der optischen Aktivität

---

[1]) Siehe auch J. J. Thomson, Phil. Mag. Oct. 1893. — [2]) Nernst, Zeitschr. f. physik. Chem. 13, 531. Brühl, l. c. 18, 514.

unter Einfluſs des Lösungsmittels[1]) zeigt. Dies entspricht der Möglichkeit, der Wahrscheinlichkeit und dem thatsächlichen Auftreten von Verschiebungen des Gleichgewichts. Während man also im vorhergehenden Falle, bei Kontaktwirkung im engeren Sinne, nur mit Geschwindigkeitsänderung zu thun hatte, die bei beiden reciproken Reaktionen in gleichem Grade eintritt, gilt es jetzt Einflüssen, die sich auch auf das Gleichgewicht geltend machen und demnach die reciproke Reaktionsgeschwindigkeit in verschiedenem Grade ändern, und zwar derart, daſs diese ungleiche Wirkung der Gleichgewichtsverschiebung entspricht. Wir wollen also diesen doppelten Gesichtspunkt im Auge behalten und zunächst die Beobachtungen in Bezug auf Geschwindigkeitsänderung vorführen, um dann die Beziehung zum Gleichgewicht hervorzuheben.

a. Änderung der Geschwindigkeit durch Zusatz löslicher Substanzen. Der Einfluſs, speciell von Neutralsalzen, auf die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen ist zu wiederholten Malen Gegenstand der Untersuchung gewesen. So fand Ostwald[2]), daſs die Einwirkung von Salzsäure und Salpetersäure auf Calcium- und Zinkoxalat durch Zusatz von Salzen beschleunigt wird, und zwar am stärksten durch K-, schwächer durch Na- und NH_4-Salze, deren Wirkung fast gleich ist, und am schwächsten durch Mg-Salze. H. Trey[3]) zeigte, daſs die Metallchloride auf die Katalyse des Methylacetats durch Salzsäure beschleunigend wirken. Der beschleunigende Einfluſs erwies sich um so gröſser, je kleiner das Atomgewicht des Metalles ist. Die Geschwindigkeit der Verseifung durch Schwefelsäure wurde durch Zusatz von Sulfaten vermindert, und zwar wuchs hier der vermindernde Einfluſs mit dem Atomgewicht. Arrhenius[4]) untersuchte die Einwirkung von Neutralsalzen auf die Verseifungsgeschwindigkeit von Äthylacetat durch Basen und fand einen durchwegs erniedrigenden Einfluſs. Derselbe ist am gröſsten beim KJ und sinkt in der Reihenfolge bei KNO_3, KBr und KCl;

---

[1]) Landolt, Das optische Drehungsvermögen 1897, S. 146. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. (N. F.) 23, 209. — [3]) l. c. 34, 353. — [4]) Zeitschr. f. physik. Chem. 1, 110.

stärker erniedrigend wirken Na- und noch mehr Ba-Salze. Endlich zeigten Spohr[1]) und Arrhenius[2]), dafs die Inversionsgeschwindigkeit des Rohrzuckers in Gegenwart von Säuren durch einen Zusatz von Neutralsalzen ausnahmslos beschleunigt wird.

Sämtliche hier angeführten Untersuchungen enthalten den komplizierenden Faktor, welcher bei gleichzeitiger Anwesenheit von Säuren und Basen zu erwarten ist: entweder wechselseitiger Verwandlung oder Änderung des Dissociationsgrades (S. 114). Einfacher in dieser Hinsicht erscheint die von Buchböck[3]) untersuchte Umwandlung des Kohlenoxysulfids durch Wasser:

$$COS + H_2O = CO_2 + H_2S.$$

Die Geschwindigkeitskonstante k aus der für die monomolekulare (wegen der Anwesenheit des Wassers im grofsen Ueberschufs S. 196) Umwandlung berechneten Gleichung für 24,94° (Zeit in Minuten), findet sich in der folgenden Tabelle; die betreffenden Säuren und Salze sind in Normallösungen angewandt:

A. Salze	$\frac{10^6\,k}{2,30259}$	Innere Reibung	B. Säuren	$\frac{10^6\,k}{2,30259}$	Innere Reibung
KNO_3 . . .	630	0,9753	Wasser . . .	527	1
KCl	609	0,9872	CH_3CO_2H .	508	1,1131
NH_4Cl . . .	579	0,9884	$CHCl_2CO_2H$	488	1,2649
$NaNO_3$ . . .	540	1,0655	H_2SO_4 . . .	469	1,0898
Wasser . . .	527	1	HCl	384	1,0671
NaCl	529	1,0973	HBr	358	1,032
$BaCl_2$ . . .	514	1,1228			
NaBr . . .	504	1,0639			
$SrCl_2$	497	1,1411			
$CaCl_2$ . . .	481	1,1563			
$HgCl_2$ . . .	460	1,2015			
LiCl	432	1,1423			

Neben den Geschwindigkeitskonstanten sind die Werte für die innere Reibung angegeben, ebenfalls von Buchböck bestimmt, als einer der Faktoren, womit die Reaktionsgeschwindigkeit in Beziehung steht. Die Säuren wirken hemmend, die Salze zum Teil beschleunigend. Die hemmende Wirkung ist bei den ersten,

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 2, 194. — [2]) l. c. 4, 226. — [3]) l. c. 23, 123. Ein geeignetes Versuchsobjekt ist Wasserstoffsuperoxyd, dessen Umwandlung durch Salze, Säuren und Basen beeinflufst wird und das sich z. B. in ätherischer Lösung vollkommen hält (Spring, Acad. de Belg. 30, p. 32).

mit Ausnahme der Dichloressigsäure, gröfser, falls die innere Reibung geringer ist. Bei den Salzen steigt die Geschwindigkeit, ausgenommen bei Strontium- und Lithiumchlorid und beim Bromnatrium, mit der inneren Reibung an.

b. Änderung der Geschwindigkeit durch Änderung des Lösungsmittels. In dieses Gebiet fallen speciell die Untersuchungen von Menschutkin über die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Isopropyl- und Isobutylalkohol[1]):

$$(C_2H_3O_2)_2O + C_3H_7OH = C_2H_4O_2 + C_2H_3O_2C_3H_7.$$

Die Geschwindigkeit wurde bei 100° bestimmt, die Zeit in Minuten gemessen; eine entsprechende Untersuchung wurde mit Triäthylamin und resp. Äthyl- oder Propyljodid[2]):

$$(C_2H_5)_3N + JC_2H_5 = (C_2H_5)_4NJ$$

ebenfalls bei 100° durchgeführt.

Die nachfolgende Tabelle enthält die wesentlichen Resultate, woraus der Einflufs des in der ersten Kolumne angegebenen Lösungmittels auf die Geschwindigkeit erhellt. Sie zeigt sich als eine sehr beträchtliche, indem z. B. für die Bildung von Tetraäthylammoniumjodid in resp. Hexan und Acetophenon Geschwindigkeiten von 0,00018 und 0,1294 gefunden werden, im Verhältnis also von etwa 1 : 720. Neben den Geschwindigkeiten sind die auf innere Reibung, resp. Zähigkeit bezüglichen Daten angegeben, wie auch die Gröfse der Dielektricitätskonstante vom betreffenden Lösungsmittel, welche ebenfalls als häufig in naher Beziehung zur Geschwindigkeit stehend, angeführt wird. Es scheinen indes nur sehr entfernte Beziehungen vorhanden zu sein.

Zur Vervollständigung des Thatsachenmaterials sei noch hervorgehoben, dafs Hantzsch bei der Umwandlung von Isonitrosokörpern in Nitrosokörper:

$$\underset{\diagdown O \diagup}{RHC - NOH} = RCH_2NO_2$$

die Wirkung der Lösungsmittel entsprechend findet, wie Wislicenus bei der Verwandlung der isomeren Formylphenylessigäther:

$$CH(OH)C(C_6H_5)CO_2C_2H_5 = CHO\,CH(C_6H_5)CO_2C_2H_5.$$

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 1, 611. — [2]) l. c. 6, 41.

	Essigsäure-anhydrid		$(C_2H_5)_3N$	$(C_2H_5)_3N$	Zähigkeit [1]	Dielektricitätskonstante [2]
	Iso-butyl-alkohol (100°)	Iso-propyl-alkohol (100°)	JC_2H_5 (100°)	JC_3H_7 (100°)		
Hexan	0,0877	0,0307	0,00018	—	0,00315 (20°)	1,86 (12,3°)
Heptan	—	—	0,000235	—	0,00449 (24°)	—
Xylol	0,051	0,0196	0,00287	—	—	2,57 (17°)
Benzol	0,0401	0,0148	0,00584	0,000945	0,00654 (20°)	2,26 (19°)
Chlorpropyl . . .	—	—	0,0054	—	—	—
Chlorbenzol . . .	—	—	0,0231	—	—	—
Brombenzol . . .	—	—	0,027	0,0057	—	—
α-Bromnaphtol . .	—	—	0,1129	—	—	—
Äthyläther	—	—	0,000757	—	0,0025 (20°)	4,36 (18°)
Äthylisoamyläther	—	—	0,00063	—	—	—
Phenetol	—	—	0,0212	—	0,01286 (20°)	—
Anisol	—	—	0,0403	—	—	—
Äthylacetat . . .	—	—	0,0223	—	0,00561 (20°)	5,85 (20°)
Isobutylacetat . .	—	—	0,00577	—	0,00718 (20°)	5,27 (19,5°)
Äthylbenzoat . . .	—	—	0,0259	—	0,02285 (20°)	6,04 (19°)
Isobutylalkohol .	—	—	0,0258	—	0,04112 (20°)	6,1 (18°)
Äthylalkohol . . .	—	—	0,0366	—	0,01211 (20°)	21,7 (15°)
Allylalkohol . . .	—	—	0,0433	—	—	20,6 (21°)
Methylalkohol . .	—	—	0,0516	—	0,00623 (20°)	32,5 (16°)
Benzylalkohol . .	—	—	0,133	—	0,0569 (20°)	10,6 (21°)
Aceton	—	—	0,0608	0,0116	0,01716 (20°)	21,8 (15°)
Acetophenon . . .	—	—	0,1294	0,0292	—	15,5 (17°)

Die Geschwindigkeit zeigte sich der Reihe nach abnehmend bei:
Wasser — Alkohol — Äther — Benzol — Chloroform.
Die Dielektricitätskonstanten sind resp.
75,5 21,7 4,36 2,26 4,95.
Bei der Einwirkung von Triäthylamin auf Jodäthyl ist die Reihenfolge:
Alkohol — Benzol — Äther.

c. Änderung des Gleichgewichts durch das Lösungsmittel. Wie schon betont, hängt die Änderung, welche die

[1]) Landolt u. Börnstein. — [2]) Landolt u. Börnstein: Thwing, Zeitschr. f. physik. Chem. 14, 292. Drude, l. c. 23, 308.

Geschwindigkeit durch Wechsel des Lösungmittels erleidet, mit der Gleichgewichtsverschiebung zusammen, welche dieser Wechsel bewirken kann. Im ganzen genommen läſst sich also die Geschwindigkeitsänderung in zwei Teile zerlegen, wovon einer auf beide reciproken Reaktionen gleich wirkend, mit den anfangs erwähnten Kontaktwirkungen auf eine Linie zu stellen ist und mit irgend einer physikalischen Eigenschaft des Lösungsmittels zusammenhängen mag. Der andere Teil, verschieden wirkend auf die reciproken Reaktionen, muſs specifischer Natur sein und mit irgend einer Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und reagierenden Körpern zusammenhängen. Diese Zergliederung des Einflusses vom Lösungsmittel läſst sich auch scharf formuliert aus den Gleichgewichtsbedingungen erhalten.

Sind für zwei Lösungsmittel, z. B. Schwefelkohlenstoff und Wasser, die Bedingungen des Gleichgewichts für irgend einen gegebenen Fall

$$K_a = \Sigma n l C_a \quad \text{und} \quad K_b = \Sigma n l C_b,$$

so ist schon S. 108 erörtert, wie diese Gleichgewichtskonstanten aus derjenigen für den Gaszustand:

$$K = \Sigma n l C$$

vermittelst der Absorptionskoëffizienten berechenbar sind. Aber auch unter sich lassen sie sich verknüpfen, indem man nur an dasjenige denkt, was stattfinden wird, falls man die Wasser- und Schwefelkohlenstofflösung der im Gleichgewicht befindlichen Körper zusammen schüttelt. Eine Verschiebung tritt dann ein, bis schlieſslich der doppelten Forderung Genüge geleistet ist, die durch das Teilungsgesetz und durch die Gleichgewichtsbedingung gestellt wird. Ersteres läuft bekanntlich darauf hinaus, daſs für die verdünnte Lösung, falls in beiden Lösungsmitteln der Molekularzustand des betreffenden Körpers derselbe ist, zwischen den Konzentrationen eines jeden Stoffes ein bestimmtes Verhältnis besteht, das als Teilungsverhältnis oder -Koëffizient bezeichnet wird. Dies Verhältnis ist aber für wenig lösliche Körper der Löslichkeit (S) proportional und so entsteht zwischen den obigen Gleichgewichtsbedingungen eine einfache Beziehung, indem:

$$\frac{C_a}{C_b} = \frac{S_a}{S_b}.$$

Also wird jetzt:

$$K_a - K_b = \Sigma n l . C_a - \Sigma n l . C_b = \Sigma n l \cdot \frac{C_a}{C_b} = \Sigma n l \cdot \frac{S_a}{S_b}$$

oder

$$K_a - \Sigma n l . S_a = K_b - \Sigma n l . S_b = \mathrm{K}.$$

So erhalten wir aber eine neue Gleichgewichtskonstante K, die vom Lösungsmittel nicht mehr abhängig ist, und welche sich folgenderweise berechnen läſst:

$$\mathrm{K} = K - \Sigma n l . S = \Sigma n l \cdot \frac{C}{S}.$$

Also dieselbe Konzentrationsfunktion tritt auf, nur ist die Einheit nicht die molekulare Menge im Lr, sondern die in gesättigter Lösung vorhandene Menge. Eine sehr einfache Beziehung verknüpft schlieſslich diese neue Konstante mit der Umwandlungstemperatur (S. 58). Sind zwei kondensierte Systeme im Gleichgewicht, wie das bei dieser Temperatur der Fall ist, dann sind sie es auch in Berührung mit einem Lösungsmittel. Die Sättigungskonzentration entspricht also auch dort dem Gleichgewicht. Dann ist aber:

$$\mathrm{K} = 0.$$

Die neue Beziehung verbindet also sämtliche Gleichgewichte in Lösungsmitteln mit der Umwandlungstemperatur und auch mit dem Gleichgewicht im Gaszustande, es wird dann S die der Maximaltension entsprechende Konzentration.

Diese Schluſsfolgerung sei zunächst an der Hand eines bestimmten Beispieles entwickelt. Wählen wir dazu den einfachen Fall einer gegenseitigen Verwandlung von Isomeren, wie z. B. der S. 216 erwähnte Fall der isomeren Formylphenylessigäther:

$$CH(OH)C(C_6H_5)CO_2C_2H_5 \rightleftarrows CHO\,CH(C_6H_5)CO_2C_2H_5,$$

so ist, der allgemeinen Gleichgewichtsbedingung

$$\Sigma n l . C = K$$

entsprechend

$$l \frac{C_1}{C_2} = K,$$

worin C_1 und C_2 die respektiven Konzentrationen sind, die in irgend einem Lösungsmittel dem Gleichgewicht entsprechen. Diese

Konzentrationen entsprechen denjenigen (S_1 und S_2) der an beiden Isomeren gesättigten Lösung für diejenige Temperatur T, wobei beide nebeneinander im Gleichgewicht bestehen, d. i. also hier die Umwandlungstemperatur, dann ist demnach

$$l \cdot \frac{S_1}{S_2} = K_T = l \cdot \frac{C_1}{C_2}.$$

Obige Beziehung sagt nun aus, dafs, während die Gleichgewichtskonstante K von Lösungsmittel zu Lösungsmittel verschieden ist, bei Wahl der Sättigungkonzentration als Einheit eine Gleichgewichtskonstante K erhalten wird, gegeben durch

$$l \cdot \frac{C_1}{S_1} - l \cdot \frac{C_2}{S_2} = \mathrm{K},$$

welche vom Lösungmittel unabhängig ist und für die Umwandlungstemperatur gleich Null wird.

Der so gewonnene Ausdruck läfst sich jetzt auch auf das Gebiet der Geschwindigkeiten übertragen. Das Medium übt darauf, wie erwähnt, eine doppelte Wirkung aus, deren eine mit der Gleichgewichtsverschiebung zusammenhängt, deren andere vielleicht auf irgend eine physikalische Eigenschaft des Mediums zurückzuführen ist. Der Einflufs auf das Gleichgewicht verschwindet jedoch, falls man die Sättigung als Konzentrationseinheit wählt. Es liegt also auf der Hand, bei Beurteilung der Geschwindigkeitsänderung auch die Sättigung als konstant zu wählen und statt des durch die Konstante k ausgedrückten Wertes:

$$-\frac{d.C_{\mathrm{I}}}{d.t} = k\, C_{\mathrm{I}}^{n_{\mathrm{I}}}\, C_{\mathrm{II}}^{n_{\mathrm{II}}} \ldots$$

eine Konstante k zu wählen, welche durch folgende Gleichung definiert ist:

$$-\frac{d.C_{\mathrm{I}}}{d.t} = \mathrm{k} \left(\frac{C_{\mathrm{I}}}{S_{\mathrm{I}}}\right)^{n_{\mathrm{I}}} \left(\frac{C_{\mathrm{II}}}{S_{\mathrm{II}}}\right)^{n_{\mathrm{II}}} \ldots$$

Bei Anwendung auf den S. 215 behandelten Fall der Kohlenoxysulfidzersetzung:

$$COS + H_2O = CO_2 + H_2S,$$

welche in Wasser und wässerigen Lösungen verfolgt wurde, wären dem entsprechend die Absorptionskoëffizienten (A) zu

bestimmen und die Werte von k zu vergleichen, welche aus folgendem Ausdrucke hervorgehen:

$$-\frac{d.C}{d.t} = k\frac{C}{A}.$$

Vielleicht tritt dann die Beziehung zur inneren Reibung klarer hervor.

Schliefslich sei noch hinzugefügt, was auf dem Gebiete der Gleichgewichtsverschiebung experimentell vorliegt. Wesentlich sind dann die Beobachtungen bezüglich des Einflufses vom Lösungsmittel auf die Molekulargröfse von Körpern, welche als Doppelmoleküle auftreten können und auf die elektrolytische Dissociation. In erster Hinsicht sei bemerkt, dafs die Karbonsäuren, die Oxime, die Alkohole u. s. w., also besonders hydroxylhaltige Körper in Kohlenwasserstoffen, Chloroform oder Schwefelkohlenstoff gelöst, doppeltes Molekulargewicht zeigen. Die Molekularkomplexe zerfallen dagegen, wenn jene Körper in Wasser gelöst werden; auch Alkohole, Äther, Ester, Acetone, Phenole wirken, wenn auch weniger vollständig, als dissociierende Medien[1]). Anderseits zeigt Wasser die bekannte Erscheinung der elektrolytischen Dissociation bei Salzen, Säuren und Alkalien; daneben stehen Methylalkohol und Ameisensäure; die anderen Flüssigkeiten haben, soweit untersucht, diese dissociierende Wirkung nur in geringem Grade[2]). Nernst[3]) bringt beide Wirkungen in Zusammenhang mit der Dielektricitätskonstante, welche für Wasser (75,5) den höchsten bekannten Wert, für die Ameisensäure (62) den nächst hohen Wert hat u. s. w. Brühl[4]) bringt dieselben in Beziehung mit dem Sauerstoffgehalt und führt sie auf freie Sauerstoffaffinitäten zurück. Thatsächlich steht dann, nach Thwing[5]), die Dielektricitätskonstante mit dem Sauerstoffgehalt im nächsten Zusammenhang. Nach den obigen Entwickelungen ist kaum zu erwarten, dafs eine einzige physikalische Eigenschaft für diese Gleichgewichtsverhältnisse entscheidend ist.

---

[1]) Siehe u. a. Beckmann, Paterno, Auwers, Zeitschr. f. physik. Chem. **18**, 595; **21**, 337. — [2]) Kablukoff, l. c. **4**, 429. Wakemann, l. c. **11**, 63. Zelinsky, l. c. **21**, 49. — [3]) Zeitschr. f. physik. Chem. **13**, 534. — [4]) l. c. **18**, 514. — [5]) l. c. **14**, 298.

Auch schliefst Zanninovich-Tessarin[1]) aus einer Untersuchung mit Ameisensäure, „dafs die Ameisensäure thatsächlich ein Lösungsmittel ist, das die Salze elektrolytisch sehr stark dissociiert, und dies würde mit ihrer bedeutenden Dielektricitätskonstante übereinstimmen, aber die Säuren, die sich im Wasser fast gänzlich dissociieren, thun es in der Ameisensäure gar nicht; noch mehr, sie scheinen in derselben eine bedeutendere Molekularaggregation zu haben, als die ist, die dem einfachen Moleküle entspricht. Somit hat es den Anschein, dafs die Thatsache, dafs das Lösungsmittel eine bedeutende Dielektricitätskonstante besitzt, nicht immer für sich allein eine genügende Ursache ist, die elektrolytische Dissociation hervorzurufen und zu begünstigen. Übrigens ist die Thatsache allgemein, d. h. dafs die Ordnung der Dissociation der verschiedenen Stoffe nicht dieselbe ist in den verschiedenen Lösungmitteln, was beweist, dafs die Erscheinung der Ionisation nicht in absoluter Abhängigkeit von einer einzigen physikalischen Eigenschaft derselben sein kann, ohne auszuschliefsen, dafs der hauptsächlichste Faktor davon die Dielektricitätskonstante ist“.

Für Reaktionsgeschwindigkeit ist wesentlich, dafs die lockernde resp. dissociierende Wirkung des Mediums überall dort die Geschwindigkeit erhöhen wird, wo es sich um eine Umwandlung handelt, die gerade an der gelockerten Stelle zum Zerfall führt.

B. Einflufs der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

1. Thatsachenmaterial.

Bestimmung und Ausdruck des Temperatureinflusses. Handelt es sich um die Feststellung von Temperatureinflufs auf die Reaktionsgeschwindigkeit, so ist zunächst festzustellen, ob und wann die betreffende Reaktion derart vor sich geht, dafs die Beziehung zwischen Zeit und umgewandelter Menge sich dem Ausdruck:

$$-\frac{d.C_{I}}{d.t} = k\, C_{I}^{n_{I}}\, C_{II}^{n_{I}}$$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 19, 259.

anpafst. Erst wenn diese Voraufgabe erledigt ist, läfst sich k für verschiedene Temperaturen ermitteln und so ein scharfes Bild vom Temperatureinflufs erhalten.

Als Beispiel sei die Umwandlung der Dibromessigsäure in wässeriger Lösung gewählt, welche nach der Gleichung:

$$C_4H_4O_4Br_2 = C_4H_3O_4Br + HBr$$

vor sich geht und dem entsprechend der monomolekularen Gleichung

$$-\frac{d.C}{d.t} = k\,C$$

Genüge leistet.

Die aus der integrierten Gleichung nach früherem (S. 187) berechneten k-Werte zeigten sich bei verschiedenen Temperaturen, wie die folgende Tabelle angiebt:

Temperatur	k (Zeit in Minuten)	Temperatur	k (Zeit in Minuten)
15°	0,00000967	70,1°	0,00169
40°	0,0000863	80°	0,0046
50°	0,000249	89,4°	0,0156
60,2°	0,000654	101°	0,0318

Diese Zahlen geben zunächst der bekannten Thatsache, dafs die Geschwindigkeit mit der Temperatur wächst, einen zahlenmäfsigen Ausdruck. Sie zeigen ebenfalls, wie grofs dieser Temperatureinflufs ist, denn bei einer Erhöhung um 86° ist die Geschwindigkeit von 0,00000967 auf 0,0318, d. i. um das mehr als Dreitausendfache angestiegen. In zweiter Linie geben diese Zahlen die empirische Hauptbeziehung zwischen Temperatur und Geschwindigkeit wieder, welche darin besteht, dafs ein gleiches Ansteigen der Temperatur einen gleichen Geschwindigkeitsquotienten bedingt.

Wir wollen hier zunächst eine weitere empirische Beziehung anknüpfen, und zwar, dafs der Quotient der Geschwindigkeiten bei gleichen Temperaturintervallen auch von Reaktion zu Reaktion meistens wenig differiert und für 10°, wofür es bei Dibrombernsteinsäure z. B. von 40 auf 50° gleich $\frac{0,000249}{0,0000863} = 2,88$ ist, ziemlich oft in die Nähe von 2 bis 3 fällt.

Wird diese empirische Beziehung bei den verschiedenen Reaktionen geprüft, so ist, da nicht immer Bestimmungen für

um 10° differierende Temperaturen vorliegen, zunächst die Gleichung anzusetzen, welche obige Beziehung zwischen Temperatur und Geschwindigkeit angiebt, also:

$$\log k = a + bt,$$

womit dann der Quotient für eine Temperaturdifferenz von 10° auf

$$\frac{k_{t+10}}{k_t} = 10^{10b}$$

hinauskommt.

Ist z. B. für die Verseifung von Äthylacetat durch Natron für k (Zeit in Minuten) gefunden:

bei 9,4°	$k = 2{,}307$
„ 44,94°	$k = 21{,}648,$

so ist:

$$\log 2{,}307 = a + 9{,}4\,b \quad \text{und} \quad \log 21{,}648 = a + 44{,}94\,b,$$

somit:

$$b = 0{,}0274 \quad \text{und} \quad \frac{k_{t+10}}{k_t} = 1{,}89.$$

In der nebenstehenden Tabelle sind nun die so gefundenen mittleren Geschwindigkeitsquotienten zusammengestellt.

Bei weitem die meisten Reaktionen zeigen demnach durch ein Ansteigen der Temperatur um 10° eine Verdoppelung bis Verdreifachung der Geschwindigkeit. Auch die Menge ausgeatmeter Kohlensäure, die Respiration bei Weizen, Lupinen und Syringe zeigt zwischen 0° und 25° eine Beschleunigung, die für 10° auf eine das Zweiundeinhalbfache der Geschwindigkeit hinauskommt. Bedeutend mehr als Verdreifachung zeigt nur die erwähnte Enzymwirkung, d. i. die Spaltung von Salicin durch Emulsin.

Bedeutend weniger als Verdoppelung zeigt nur die Zerlegung von Phosphor- und Arsenwasserstoff. Das hängt aber vielleicht mit der hohen Beobachtungstemperatur zusammen, denn in der grofsen Mehrheit der bis jetzt beobachteten Fälle nimmt das Geschwindigkeitsverhältnis für 10° mit steigender Temperatur ab [1]).

---

[1]) Die einzige bis dahin bekannte Ausnahme bildet zwar eben Arsenwasserstoff $k_{256} = 0{,}00035$; $k_{311} = 0{,}00034$; $k_{367} = 0{,}0034$. Diese Zahlen verdienen aber auch deshalb Kontrolle.

Reaktion [1])	Geschwindigkeit (Zeit in Minuten)		Quotient für 10°
$PH_3 = P + H_3$ [2])	$k_{310} = 0{,}000006$	$k_{512} = 0{,}00031$	1,2
$AsH_3 = As + H_3$ [2])	$k_{256} = 0{,}00035$	$k_{367} = 0{,}0034$	1,23
$C_2H_3O_2C_2H_5 + NaOH$ [4])	$k_{9,4} = 2{,}307$	$k_{44,94} = 21{,}648$	1,89
$C_2H_3ONH_2$ aq. [5])	65 bis 100°	—	2,12
$KClO_3 + FeSO_4 + H_2SO_4$ [6])	$k_{10} = 1$	$k_{32} = 7{,}15$	2,44
$C_2H_2ClO_2Na + NaOH$ [7])	$k_{70} = 0{,}000822$	$k_{130} = 0{,}217$	2,54
$C_2H_3ClO_2$ aq. [7])	$k_{80} = 0{,}0000222$	$k_{130} = 0{,}00237$	2,55
$C_4H_4O_4Br_2$ aq. [8])	$k_{15} = 0{,}00000967$	$k_{101} = 0{,}0318$	2,65
$CH_2OHCH_2Cl + KOH$ [9])	$k_{24,5} = 0{,}68$	$k_{43,6} = 5{,}23$	2,87
$CH_3CHOHCH_2Cl + KOH$ [9])	$k_{24,5} = 4{,}9$	$k_{43,6} = 31$	2,68
$(CH_3)_2COHCH_2Cl + KOH$ [9])	$k_{24,5} = 173$	$k_{43,6} = 1100$	2,66
$(CH_3)_2COHCHClCH_3 + KOH$ [9])	$k_{24,5} = 193$	$k_{43,6} = 940$	2,7
HPO_3 aq. [10])	0 bis 61°	—	3
$NaOC_2H_5 + JCH_3$ [11])	$k_0 = 0{,}00336$	$k_{30} = 2{,}125$	3,34
Diazoamido- in Amidoazobenzol [12])	$k_{25} = 0{,}0001$	$k_{55} = 0{,}0042$	3,48
Zuckerinversion [13])	$k_{25} = 0{,}765$	$k_{55} = 35{,}5$	3,63
$OCS + H_2O$ [14])	$k_{15,05} = 0{,}00031$	$k_{40,14} = 0{,}00815$	3,68
Pflanzenrespiration [15])	0 bis 25°	—	2,5
Enzymwirkung [16])	60 „ 75°	—	7,14

Aus diesem schnellen Anwachsen der Geschwindigkeit mit der Temperatur geht hervor, dafs verhältnismäfsig wenig Reaktionen sich bei leicht erreichbaren Temperaturen (0 bis 100°) zu Geschwindigkeitsmessungen eignen und entweder zu schnell oder scheinbar gar nicht vor sich gehen.

Nehmen wir den anfangs erwähnten Fall der Dibrombernsteinsäure mit der Grundgleichung:

[1]) Die durch die Formel vorgestellte Menge in Grammen pro Liter ist Konzentrationseinheit. — [2]) Kooy, Zeitschr. f. physik. Chem. 12, 155. — [3]) Kooy, s. van't Hoff, Studien zur chemischen Dynamik 1896, 138. — [4]) Reicher, Lieb. Ann. 232, 111. — [5]) Ostwald, Journ. f. pr. Chem. [2] 27, 1. — [6]) Hood, Phil. Mag. [5] 20, 1885. — [7]) Schwab, van't Hoff, Studien zur chemischen Dynamik, 1896, 133, 134. — [8]) van't Hoff, l. c. S. 132. — [9]) Evans, Zeitschr. f. physik. Chem. 7, 356. — [10]) Sabatier, Compt. rend. 106, 63. — [11]) Hecht u. Conrad, Zeitschr. f. physik. Chem. 3, 473. — [12]) Goldschmidt u. Reinders, Berl. Ber. 29, 1369. — [13]) Spohr, Zeitschr. f. physik. Chem. 2, 195. — [14]) Buchböck, l. c. 23, 156. — [15]) Clausen, Landw. Jahrbücher 19, 894. — [16]) Tammann, Zeitschr. f. physik. Chem. 18, 433.

$$-\frac{d.C}{d.t} = kC$$

und der integrierten Form

$$l\frac{C_0}{C_t} = kt,$$

so ist die Zeit zur halben Vollendung der Reaktion durch:

$$kt = l.2 = 2{,}30256 . 0{,}30103 = 0{,}693,$$

also

$$t = \frac{0{,}693}{k} \text{ Minuten},$$

was bei 15°, für $k = 0{,}00000967$ auf 71690 Minuten, d. i. mehr als $1^1/_2$ Monate und bei 101°, für $k = 0{,}0318$ auf 22 Minuten, d. i. weniger als $^1/_2$ Stunde hinauskommt.

Es sei beigefügt, dafs bei mehrmolekularen Reaktionen die Zeitdauer sich willkürlich herabsetzen läfst, und so war es möglich, die sehr hohe Geschwindigkeit $k_{43,6} = 1100$ bei der Einwirkung von Dimethylchlorhydrin auf KOH:

$$(CH_3)_2COHCH_2Cl + KOH = (CH_3)_2C\underset{\diagdown O \diagup}{-}CH_2 + KCl + H_2O$$

zu messen. Dabei kamen eben $^1/_{100}$ normale Lösungen in Verwendung.

2. Der Einflufs von Temperatur auf Geschwindigkeit vom theoretischen Standpunkte.

Die Geschwindigkeit im Umwandlungselement und die Erstarrungsgeschwindigkeit. Es wurde S. 180 ein Fall beschrieben, wobei sich die Reaktionsgeschwindigkeit rechnerisch aus anderen Gröfsen bestimmen läfst, und zwar aus der elektromotorischen Kraft (E) des Umwandlungselementes und dessen Leitfähigkeit (L). Die Geschwindigkeit der Umwandlung (v) ist dann diesen Gröfsen proportional und ergiebt sich demnach durch:

$$v = aEL \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

worin a eine von den Einheiten abhängige Konstante ist, die sich mit der Temperatur nicht ändert, und so hängt deren Einflufs auf die Geschwindigkeit mit der Änderung von E und L zusammen. E hängt nach S. 176 von der Umwandlungswärme q ab durch die Beziehung:

$$E = q\frac{P - T}{P},$$

worin P die absolute Umwandlungstemperatur. Demnach läfst Gleichung (1) sich, unter Einführung einer anderen Konstante, umändern zu:

$$v = b(P - T)L,$$

worin dann L, die Leitfähigkeit, einen im allgemeinen mit der Temperatur steigenden Wert hat.

Oberhalb der Umwandlungstemperatur ist also eine aus doppeltem Grunde ansteigende Geschwindigkeit zu erwarten, $P - T$ und L nehmen beide zu. Unterhalb findet die Umwandlung im entgegengesetzten Sinne statt, beim Sinken der Temperatur liegt dann im Zunehmen von $P - T$ Grund zur Beschleunigung vor, der aber die Änderung in L entgegentritt. Soweit untersucht, zeigen die Umwandlungserscheinungen in deren Geschwindigkeitsänderung ein entsprechendes Bild. Oberhalb der Umwandlungstemperatur steigt die Geschwindigkeit regelmäfsig an, unterhalb zeigt sie sich, beim Schwefel z. B. (Umwandlungstemperatur 95,6°), anfangs ansteigend, erreicht dann bei etwa 35° einen Maximalwert, geht dann zurück und wird unterhalb 0° äufserst klein. Genauere Bestimmungen der Geschwindigkeit wurden bei der entsprechenden Erstarrungserscheinung von Gernez[1]) für Phosphor und Schwefel, von Tammann[2]) für Benzophenon und einige organische Verbindungen angestellt. Sämtliche Körper zeigen auch das beim Schwefel gefundene Maximum der Umwandlungsgeschwindigkeit und wenig unterhalb des Erstarrungspunktes ist die Geschwindigkeit annähernd der Unterkühlung proportional.

Der Einflufs der Temperatur auf die Geschwindigkeit in homogenen verdünnten Systemen. Das bis dahin unbekannte Gesetz, welches den Einflufs der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit in homogenen verdünnten Systemen, also Gasen oder Lösungen, beherrscht, mufs, wie beim Einflufs des Lösungsmittels (S. 217), denjenigen der Temperatur auf

[1]) Journ. de Phys. [2] 2, 159. — [2]) Zeitschr. f. physik. Chem. 23, 326.

das Gleichgewicht als Konsequenz enthalten. Die erledigte Klarlegung der Gesetze im letzten Falle durch den Ausdruck

$$\frac{d.K}{d.T} = \frac{d.\Sigma n l.C}{d.T} = \frac{q}{2T^2}$$

bietet also einen Anhaltspunkt. Voraussichtlich stellt sich demnach auch hier der Temperatureinflufs aus zwei Gliedern zusammen, die sich bei Behandlung des Einflusses vom Lösungsmittel trennen liefsen und deren eines, verschieden wirkend auf die beiden das Gleichgewicht herbeiführenden reciproken Reaktionen, der Gleichgewichtsverschiebung entspricht, während das andere die reciproken, vielleicht sämtliche Reaktionen in gleicher Weise beeinflufst. Vom theoretischen Standpunkte läfst sich weiter darauf hinweisen, dafs die Gleichgewichtsverschiebung ausbleibt für den Fall

$$q = 0$$

und dafs demnach das Temperaturgesetz sich voraussichtlich am einfachsten herausstellt bei Reaktionen, die nicht von Wärmetönung begleitet sind; die gegenseitige Verwandlung optischer Isomeren, wie Links- und Rechtsäpfelsäure, wäre in dieser Beziehung ein Idealfall.

Bei Abwesenheit diesbezüglicher Daten handelt es sich darum, diejenige Temperaturgeschwindigkeitsfunktion zu erörtern, welche der obigen Temperaturgleichgewichtsfunktion entspricht. Letztere Beziehung sei zu diesem Zwecke derart umgeändert, dafs sie direkt die Geschwindigkeitskonstanten enthält.

Wählen wir dazu, wie auf S. 198, Konzentrationsverhältnisse, die gerade den Umwandlungsverhältnissen entsprechen, wodurch von Konzentration des ersten Systems C_{I} und des zweiten C_{II} gesprochen werden kann, dann ist:

$$\frac{d.\Sigma n l.C}{d.T} = \frac{d.l.C_{\text{II}}^{n_{\text{II}}}}{d.T} - \frac{d.l.C_{\text{I}}^{n_{\text{I}}}}{d.T}$$

und

$$\frac{d.l.C_{\text{II}}^{n_{\text{II}}}}{d.T} - \frac{d.l.C_{\text{I}}^{n_{\text{I}}}}{d.T} = \frac{d.l.k_{\text{II}}}{d.T} - \frac{d.l.k_{\text{I}}}{d.T},$$

worin k_{I} und k_{II} (nach S. 199) die Geschwindigkeitskonstanten der reciproken Reaktionen, somit:

$$\frac{d.l.k_{\text{II}}}{d.T} - \frac{d.l.k_{\text{I}}}{d.T} = \frac{q}{2T^2}.$$

Die Beziehung zwischen Geschwindigkeitskonstante und Temperatur mufs also von der Form sein, dafs bei Substraktion der reciproken Werte obige Differenz hervortritt.

Eine Form, wie sie z. B. von Warder[1]) vorgeschlagen wurde,

$$(a + k)(b - t) = c$$

genügt offenbar dieser Anforderung nicht.

Als einfachste Form empfiehlt sich:

$$\frac{d.l.k}{d.T} = \frac{A}{T^2} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

von Arrhenius[2]) vorgeschlagen, nachdem van't Hoff[3]) die etwas kompliziertere

$$\frac{d.l.k}{d.T} = \frac{A}{T^2} + B \quad \ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

mit Erfolg prüfte. Dieselbe enthält als speciellen Fall (für $B = 0$) die Arrhenius'sche Beziehung und (für $A = 0$) die älteste, welche in Vorschlag gebracht wurde, von Berthelot[4]):

$$\frac{d.l.k}{d.T} = B \quad \ldots\ldots\ldots \quad (3)$$

Noch andere Funktionen wurden vorgeschlagen, welche mit einer weiteren Ausarbeitung der Grundformel

$$\frac{d.l.k_{II}}{d.T} - \frac{d.l.k_1}{d.T} = \frac{q}{2\,T^2}$$

in Zusammenhang zu bringen sind. Es ist dort q die Wärme, welche eine Reaktion entwickelt. Dieselbe ist im allgemeinen nicht völlig konstant, sondern ändert sich durch die Differenz der specifischen Wärmen S_1 und S_2 beider Systeme. Die Anwendung des Gesetzes von Hefs beweist dies:

Geht man vom zweiten Systeme zum ersten bei T, so erhält man q_T, sinkt dann das erste bis 0, so erhält man $S_1 T$, wird dann das zweite gebildet, so erhält man $-q_0$ und schliefslich beim Ansteigen bis T die Wärme $-S_2 T$. Nach Hefs ist dann:

$$q_T + S_1 T - q_0 - S_2 T = 0$$

oder

$$q_T = q_0 + (S_2 - S_1) T.$$

[1]) Berl. Ber. 14, 1365. — [2]) Zeitschr. f. physik. Chem. 4, 226. — [3]) Études de dynamique chimique. Amsterdam 1884. — [4]) Ann. de Chim. et de Phys. 1862, p. 110. Hood, Phil. Mag. [5] 20.

Dem entsprechend wird der obige Ausdruck:

$$\frac{d.l.k_2}{d.T} - \frac{d.l.k_1}{d.T} = \frac{q_0 + aT}{2T^2}.$$

Wird dann in der Weise verfahren, wie Arrhenius that, so entsteht

$$\frac{d.l.k}{d.T} = \frac{A + BT}{T^2} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (4)$$

welche Form Kooy[1]) vorschlug, während als specieller Fall davon, für $A = 0$, sich die Formel von Harcourt und Esson[2]) ableiten läſst:

$$\frac{d.l.k}{d.T} = \frac{B}{T} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (5)$$

Sämtliche Vorschläge lassen sich also in der Formel

$$\frac{d.l.k}{d.T} = \frac{A}{T^2} + \frac{B}{T} + C \quad \ldots\ldots\ldots \quad (6)$$

zusammenfassen.

Eine Wahl zwischen den vorgeschlagenen Gleichungen zu treffen, ist bis dahin unmöglich. Arrhenius bringt in die seinige den Grundgedanken hinein, daſs die Zunahme der Geschwindigkeit von einer zunehmenden Dissociation im Molekül herrührt und dieselbe dem Dissociationsgesetz in ursprünglicher Form gehorcht. In diesem Falle ist zu erwarten, daſs mit ansteigender Zahl der Moleküle, welche sich an der Reaktion beteiligen, ein zunehmender Einfluſs der Temperatur sich geltend macht, weil dann in mehreren Molekülen fortschreitende Dissociation die Geschwindigkeit begünstigt. Diese Konsequenz geht aus meiner Formel nicht hervor und dieselbe läſst die anfangs betonte Zergliederung in einen mit der Gleichgewichtsverschiebung zusammenhängenden verschiedenen Einfluſs $\left(\frac{A}{T^2}\right)$ zu, da für reciproke Reaktionen:

$$\frac{A_1}{T^2} - \frac{A_2}{T^2} = \frac{q}{2T^2}$$

sein muſs; während daneben eine für beide Reaktionen gleiche Temperaturwirkung durch B vertreten ist.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 12, 155. — [2]) Proc. Roy. Soc. 58, 112.

Noch eine zweite Überlegung läfst sich bei der Beziehung

$$\frac{d.l.k_2}{d.T} - \frac{d.l.k_1}{d.T} = \frac{q}{2T^2}$$

anknüpfen zur Beantwortung der Frage, ob der Geschwindigkeitsquotient für 10° Temperaturdifferenz, z. B. zwischen 0° und 10°, stark auseinander gehen kann. Für reciproke Reaktionen, z. B. Salzsäurebildung und Spaltung, läfst sich dies sehr scharf aussagen. Integrieren wir, unter Annahme von Konstanten q bei 10° Intervall, so wird:

$$l.\frac{k_1}{k_2} = -\frac{q}{2T} + \text{Konst.}$$

und

$$\left(l\frac{k_2}{k_1}\right)_{10} - \left(l\frac{k_2}{k_1}\right)_0 = \frac{q}{2}\left(\frac{10}{273.283}\right),$$

also

$$log\left\{\left(\frac{k_2}{k_1}\right)_{10} : \left(\frac{k_2}{k_1}\right)_0\right\} = \frac{5q}{2{,}3.273.283} = \frac{q}{39539}$$

oder

$$\left(\frac{k_2}{k_1}\right)_{10} : \left(\frac{k_2}{k_1}\right)_0 = 10^{\frac{q}{39539}}.$$

Die stärkste Ausweichung ist also bei der reciproken Umwandlung zu erwarten, welche von grofser Wärmetönung begleitet ist. Nehmen wir einen der höchsten Werte, Salzsäurebildung und Spaltung:

$$2\,ClH \rightleftarrows Cl_2 + H_2,$$

so ist

$$q = 44000 \qquad \text{also} \qquad \left(\frac{k_2}{k_1}\right)_{10} : \left(\frac{k_2}{k_1}\right)_0 = 17{,}2.$$

Die bis dahin am stärksten auseinander weichenden Geschwindigkeitsquotienten (S. 225) sind 7,14 für Enzymwirkung und 1,2 für Arsenwasserstoff, also ein Verhältnis von 6:1.

3. Die Entzündungstemperatur.

Wenden wir jetzt das Hauptergebnis, welches auf dem Gebiete der Reaktionsgeschwindigkeiten in deren Beziehung zur Temperatur erhalten wurde, gleiche Geschwindigkeitsquotienten bei gleichen Temperaturdifferenzen, an. Man stöfst dann auf die

eigentümliche Konsequenz, daſs eine bei irgend einer Temperatur vor sich gehende Reaktion auch bei jeder anderen Temperatur stattfindet.

In schroffem Gegensatz hiermit steht eine Reihe von Erscheinungen, längst bekannt, bevor irgend eine Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt war, und die darauf hinweist, daſs bis zu einer gewissen Temperaturgrenze gar keine Verwandlung stattfindet; dieselbe tritt erst bei einer bestimmten Temperatur ein, welche bei brennbaren Stoffen als Entzündungstemperatur bezeichnet wird [1]). Auf entsprechende Erscheinungen wurde neuerdings wieder, speciell von Pictet, die Aufmerksamkeit gelenkt, unter Anwendung der neuen Mittel zur Kälteerzeugung. Fast sämtliche, sonst bei gewöhnlicher Temperatur energisch vor sich gehende Reaktionen werden bei dieser Temperatur praktisch gehemmt. Natrium und Salzsäure z. B. greifen sich bei —80° nicht sichtbar an. Eine eingehendere Untersuchung gerade dieses Falles [2]) zeigte aber, daſs es sich um eine Verzögerung handle; die Salzsäure enthielt, nachdem sie scheinbar ohne Reaktion damit zusammen gewesen war, dennoch Natrium. Bei den meisten Entzündungserscheinungen hat sich entsprechendes gezeigt, und zwar, daſs unterhalb der Entzündungstemperatur sich eine langsame Reaktion bemerkbar macht und die betreffende Temperatur also nicht diejenige ist, wobei eine Reaktionsgeschwindigkeit plötzlich ins Leben tritt, und vorher gar nichts stattfand. Es läſst sich dann auch bei Reaktionen, die von Wärmeentwickelung begleitet sind, eine eben durch diese Wärmeentwickelung bewirkte Beschleunigung erwarten, welche der schon stattfindenden langsamen Umwandlung den explosiven Charakter verleiht.

Mit diesen Erörterungen ist jedoch die ganze Frage nicht erledigt und speciell die neuen Untersuchungen in Bezug auf das „scheinbare Gleichgewicht" legen wieder den Gedanken nahe, daſs beim systematischen Verfolgen einer Geschwindigkeit bei

---

[1]) L. Meyer, Dynamik der Atome 1883, S. 417. Bunsen, Gasom. Methoden (1877), S. 336. — [2]) Dorn und Völlmer, Wied. Ann. 60, 468.

allmählich tieferen Temperaturen ein Zurücksinken auf Null derselben eintritt. Andeutungen davon liegen schon in der langsamen Oxydation des Phosphors vor. Der betreffende Körper entzündet sich bei einer Temperatur, die, öfters auf 40° angegeben, aber mit den Umständen wohl stark veränderlich ist. Diese Entzündung entspricht also der oben beregten von starker Wärmeentwickelung begleiteten Erscheinung, der Bildung von Phosphorpentoxyd. Dieser Entzündung geht aber eine langsame Oxydation voran, welche von der bekannten Phosphorescenz begleitet und in der Bildung eines Oxydes P_2O[1]) begründet ist; es ist nun diese langsame Oxydation, die ebenfalls bei Temperaturerniedrigung durch eine scharfe untere Grenze abgeschlossen scheint. Schon die Fig. 62, S. 207 macht dies ersichtlich. Dieselbe enthält das Resultat der Bestimmungen von Joubert, welche wesentlich die Druckgrenze zu bestimmen erzielten und zeigten, daſs bei 1,4° erst unterhalb 355 mm, bei 19,2° erst unterhalb 760 mm, Leuchten, also Oxydation auftritt, während dazwischen die Druckgrenze eine ziemlich lineare Funktion der Temperatur ist. Daraus folgt aber unmittelbar, daſs bei gegebenem Druck eine Temperaturgrenze besteht, unterhalb welcher erst das Leuchten ganz und gar aufhört, bei 529 mm fand sie sich z. B. bei 8,9°. Es sei hinzugefügt, daſs die Entzündung der Mischung von Phosphorwasserstoff (PH_3) und Sauerstoff ebenfalls an eine mit der Temperatur sich ändernde Druckgrenze gebunden ist und vollkommen entsprechendes sich also auch hier erwarten läſst.

Wiewohl die betreffende Grenze von Umständen (Feuchtigkeit z. B.) abhängig ist, macht doch der Anschluſs, der sich in den neulich beobachteten „scheinbaren Gleichgewichtszuständen“ bietet, die Erscheinung von höchstem Interesse.

C. Einfluſs von Druck auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

Der Einfluſs des Druckes ist wohl derjenige, der am leichtesten ins Bereich thermodynamischer Entwickelungen zu fallen scheint und so wäre auch dessen Behandlung derjenigen des

[1]) Besson, Compt. rend. 124, 763.

Temperatureinflusses voranzustellen, falls nicht gerade, der experimentellen Schwierigkeit wegen, die Frage des Druckeinflusses auf die Reaktionsgeschwindigkeit nur in ganz vereinzelten Fällen erledigt wäre.

Zweierlei ist hier jedoch zu unterscheiden. Handelt es sich bei verdünnten Gasen um Druckänderung (resp. bei verdünnten Lösungen um diejenige des osmotischen Druckes), so ist der Einflufs auf die Geschwindigkeit von vornherein gegeben und auch durch das Experiment bestätigt. Wir können dann auch ganz kurz auf frühere Entwickelungen und Betrachtungen hinweisen. Der Druck (in kg pro Mr^2) ist in derartigen Fällen durch folgende Beziehung gegeben:

$$A P V = 2 T,$$

worin V das Volumen (in Mr^3), welches ein Kilogrammmolekül enthält. Bei der gewählten Konzentrationseinheit (ein Grammmolekül im Liter) wird:

$$V = \frac{1}{C}$$

und demnach

$$A P = 2 C T.$$

Sind mehrere Gase gemischt, so wird darin:

$$C = C_{\text{I}} + C_{\text{II}} + \text{u. s w.} = \Sigma C$$

also der Druck

$$P = \frac{2T}{A} \Sigma C.$$

Indem nun eine Geschwindigkeit gegeben ist durch:

$$-\frac{d.C}{d.t} = k\, C_{\text{I}}^{n_{\text{I}}}\, C_{\text{II}}^{n_{\text{II}}} \ldots = k\, C^{\Sigma n}$$

sind Geschwindigkeit und Druck in bekannter Weise aneinander verknüpft.

Leichter noch läfst sich die Frage erledigen nach dem Einflufs einer Druckänderung auf die Geschwindigkeit. Indem nach obigem die Konzentration dem Druck direkt proportional ist, folgt aus der letzten Gleichung unmittelbar für das Geschwindigkeitsverhältnis bei Drucken von resp. p und P:

$$\left(-\frac{d.C}{d.t}\right)_p : \left(-\frac{d.C}{d.t}\right)_P = \left(\frac{p}{P}\right)^{\Sigma n} = \left(\frac{p}{P}\right)^N,$$

worin Σn die Summe der Moleküle (N), welche sich an der Reaktion beteiligen. Dies Geschwindigkeitsverhältnis bezieht sich aber auf die Änderung der Konzentration in der Zeiteinheit, d. i. also auf die in der Volumeneinheit umgewandelte Menge. Gilt es, die Umwandlung in der Gesamtmenge $\left(-\frac{d.S}{d.t}\right)$, so ist zu berücksichtigen:

$$\frac{d.S}{d.t} = V \frac{d.C}{d.t},$$

also

$$\left(-\frac{d.S}{d.t}\right)_p : \left(-\frac{d.S}{d.t}\right)_P = V_p\left(-\frac{d.C}{d.t}\right)_p : V_P\left(-\frac{d.C}{d.t}\right)_P$$
$$= \frac{P}{p}\left(\frac{p}{P}\right)^N = \left(\frac{p}{P}\right)^{N-1}.$$

Die Totalumwandlung ist also bei monomolekularen Reaktionen, wo $N = 1$, vom Drucke unabhängig; bei bimolekularen, d. h. für $N = 2$, dem Drucke proportional; und schliefslich für $N = 3$, d. i. für trimolekulare Umwandlungen, proportional dem Quadrate des Druckes.

Im früheren (S. 185) finden sich schon die Daten, welche diese Beziehungen bestätigen, nur war dort nicht vom Druck, sondern von der begleitenden Volumen- oder Konzentrationsänderung die Rede.

1. Thatsachenmaterial.

Handelt es sich also bei Gasen um ein im wesentlichen gelöstes Problem, so liegt es ganz anders für den einfachen Fall eines Druckeinflusses auf die Reaktionsgeschwindigkeit bei Flüssigkeiten oder festen Körpern; verdünnte Lösungen sind hier wieder in den Vordergrund zu stellen, weil dort die Gleichgewichtsgesetze bekannt sind. Das diesbezügliche Thatsachenmaterial ist aber so gering, dafs es sich hier in vollem Umfange vorführen läfst.

Indem Spring in zahllosen Versuchen nachwies, dafs unter Einflufs von Druck Reaktionen, wie z. B. Verbindung von Schwefel und Zink, stattfinden und schliefslich auch das Eintreten von Explosionen durch Stofs, wie beim Dynamit, den Beweis zu liefern scheint, dafs Druck eine Reaktionsgeschwindigkeit beschleunigen

oder veranlassen kann, rühren die ersten Messungen einer Geschwindigkeitsänderung mit positivem Erfolge von Röntgen[1]) her. Es ergab sich, dafs durch 500 Atmosphären Druck die Geschwindigkeit der Inversion von Zucker durch Salzsäure verkleinert wird. Daran reiht sich eine ausführlichere Untersuchung von Rothmund[2]), woran wir folgendes entlehnen:

a. Eine 20 proz. Rohrzuckerlösung, die Salzsäure bis zur Normalität enthält. Die Geschwindigkeitskonstante, geteilt durch 2,30256 (mit dekadischen Logarithmen berechnet), multipliziert mit 10^6, also $\frac{10^6 k}{2,30256}$ (Zeit in Minuten) ergab sich:

Temperatur	Druck	$\frac{10^6 k}{2,30256}$	Temperatur	Druck	$\frac{10^6 k}{2,30256}$
16°	250 Atm.	1664	15°	500 Atm.	1337
16°	1 „	1702	15°	1 „	1416

Also eine Abnahme von 1 Proz. für 100 Atmosphären, wie auch Röntgen fand.

b. Eine 5 proz. Methylacetatlösung, normale Salzsäure:

14°	500 Atm.	1294	14°	200 Atm.	1144
14°	400 „	1260	14°	100 „	1109
14°	300 „	1197	14°	1 „	1073

Also eine Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit in diesem Falle, welche sich nach Stern[3]) noch in höherem Grade bei Essigsäure und bei Ammoniak zeigte:

0,2 Grammmol. Methylacetat + 0,175 Grammmol. Essigsäure im Liter.

Temperatur	Druck	$\frac{k}{2,30256}$ (Zeit in Minuten)
30,7 bis 30,5°	500 Atm.	0,0000194
30,7 „ 30,5°	1 „	0,0000141
30,2 „ 30,51°	500 „	0,0000203
30,2 „ 30,51°	1 „	0,0000145

2. Theoretische Erörterungen über den Druckeinflufs.

Das Umwandlungselement. Suchen wir zunächst wieder für die theoretischen Erörterungen den Anschlufs beim Umwandlungs-

[1]) Wied. Ann. 45, 98. — [2]) Zeitschr. f. physik. Chem. 20, 170. — [3]) Wied. Ann. 59, 652.

element (S. 178), worin die Geschwindigkeit einer Reaktion in bekannter Weise durch elektromotorische Kraft und elektrolytische Leitfähigkeit beherrscht wird. Der Einflufs des Druckes auf die Geschwindigkeit ist dann gegeben bei Kenntnis dessen Einflusses auf die oben genannten Faktoren.

Der Einflufs, welchen der Druck auf die elektromotorische Kraft hat, ist theoretisch bekannt durch eine Beziehung, die sich auch experimentell bestätigt hat. Ist E_0 die in Kalorieen ausgedrückte elektrische Arbeit, welche eine Umwandlung pro Äquivalentkilogramm leisten kann ohne Druck, ist die betreffende Umwandlung von einer Volumenvergröfserung V (in Mr^3) begleitet, so wird ein Druck P (in kg pro Mr^2) eine Arbeitsleistung von APV in Kalorieen in Anspruch nehmen, die elektrische Arbeit wird also vermindert zu:

$$E_P = E_0 - APV$$

und die elektromotorische Kraft entsprechend geändert. Diese von Gibbs[1]) hergeleitete Beziehung ist von Braun[2]) und Gilbault[3]) experimentell bestätigt, wonach z. B. das Bunsen-Element bei 100 Atmosphären eine um 4,05 Millivolt verminderte elektromotorische Kraft hat, während 3,83 sich berechnet. Bei Reaktionen ohne Volumenänderung fiele also dieser Faktor weg und so wäre auch hier (S. 228) die gegenseitige Verwandlung von optischen Isomeren z. B. der theoretisch einfache Fall.

Der Einflufs des Druckes auf die Leitfähigkeit ist, da derselbe bis nun nicht unter einheitlichen Gesichtspunkt gebracht wurde, eine experimentell festzustellende Gröfse. Für normale Salzsäure stieg sie bei 18° durch 260 Atmosphären um 1,6 Proz. an; für normale Essigsäure bei 14° um 7,14 Proz.[4]).

Verdünnte Lösungen. Handelt es sich um die Reaktionsgeschwindigkeit in verdünnten Lösungen, so ist wieder die Beziehung zwischen Geschwindigkeit und Gleichgewicht in den Vordergrund zu stellen und zunächst auf die Gleichgewichts-

---

[1]) Thermodyn. Studien, S. 396. — [2]) Zeitschr. f. physik. Chem. **1**, 270. — [3]) Compt. rend. **113**, 465. — [4]) Fanjung. Zeitschr. f. physik. Chem. **14**, 685.

verschiebung durch Druck Rücksicht zu nehmen. Dieselbe ist nach Planck[1]) durch folgende Beziehung gegeben:

$$\frac{d.\log K}{d.p} = \frac{\Delta v}{2T},$$

worin Δv die Volumenänderung (in Mr^3), falls die kilogramm-molekulare Menge des ersten Systems sich in das zweite verwandelt (p in kg pro Mr^2); die Gleichgewichtsverschiebung fällt also auch hier fort, falls die Volumenänderung gleich Null ist. Die Gleichgewichtskonstante steht in der früher (S. 198) erörterten Beziehung zu den Geschwindigkeitskonstanten:

$$K = \frac{k_{II}}{k_I},$$

also

$$\frac{d.\log k_{II}}{d.p} - \frac{d.\log k_I}{d.p} = \frac{\Delta v}{2T} = \frac{V''}{2T} - \frac{V'}{2T},$$

worin V'' das Volumen des zweiten, V' dasjenige des ersten vorstellt. Eine Zergliederung nach S. 229 führt also zur möglichen Formel:

$$\frac{d.\log k}{d.p} = \frac{V}{2T} + A,$$

welche, falls die Änderung vom Volumen (V) durch den Druck (p) unberücksichtigt bleibt, zu

$$\frac{d.\log k}{d.p} = \text{Konst.}$$

führt. Also gleiche Geschwindigkeitsquotienten bei gleichen Druckdifferenzen, wie bei der Temperatureinflufs. Obige Daten reichen zur Prüfung kaum aus.

3. Entzündungsdruck.

Es handelt sich noch darum, eine Beziehung hervorzuheben, welche zwischen Einflufs von Temperatur und Druck auf Reaktionen notwendig bestehen mufs. Wie S. 207 erwähnt, liegen Andeutungen eines diskontinuierlichen Einflusses der Temperatur auf Reaktionsgeschwindigkeiten vor und die Fig. 62 auf S. 207 gab z. B. für das Leuchten des Phosphors die als Funktion von

---

[1]) Wied. Ann. 32, 495. Thermodynamik 1897, S. 218.

Temperatur und Druck aufgetragene Grenze zwischen den beiden Gebieten, wo unten noch Phosphorescenz, also Oxydation, und oben keine mehr stattfindet. Diese Grenze, welche nach einigen das Gebiet des wirklichen von demjenigen des scheinbaren Gleichgewichtes trennt, mufs also eine Diskontinuität, nicht nur im Temperatur-, sondern auch im Druckeinflufs bedingen. Dem Laufe der Grenze entsprechend, wird aber eigentümlicherweise, indem Temperatursteigung die Oxydation plötzlich einleitet, durch Druck gerade bei dessen Abnahme dasfelbe bewirkt. Dies zeigt auch eben die auffallende Entdeckung Davys, dafs Phosphorleuchten erst unter bestimmtem Sauerstoffdruck eintritt. Wichtig ist diese Thatsache um so mehr, als entsprechende Erscheinungen in anderen Fällen sich zeigen. Nach Joubert [1]) verhalten sich Schwefel und Arsen wie Phosphor; gasförmiger Phosphorwasserstoff, mit Sauerstoff gemischt, explodiert beim Ausdehnen [2]); Siliciumwasserstoff verhält sich entsprechend [3]) und die Entzündungstemperatur des Knallgases sinkt von 620° auf 540° durch eine Druckabnahme von 760 auf 360 mm [4]); auch Aldehyd scheint bei höheren Sauerstoffdrucken der Oxydation unfähig zu sein [5]). Die betreffende Erscheinung wurde beim Phosphorwasserstoff (PH_3) etwas weiter verfolgt [6]) und es zeigte sich, dafs immerhin im Gebiete des sog. „scheinbaren Gleichgewichts" Oxydation stattfindet, die, ohne sich merkbar zu beschleunigen, nach bestimmter durch Oxydation verursachter Druckabnahme zur Explosion führt:

Zeit in Stunden	Druck	Druckabnahme pro Stunde	Zeit in Stunden	Druck	Druckabnahme pro Stunde
0	765		21	696,5	
2	757	4	25	685,5	2,8
8	737	3,3	31	665	3,4
12	724	3,2	34	655	3,3

Explosion erfolgt kurz nachher.

---

[1]) Thèse 1874. — [2]) Houton de Labillardière, Ann. de Chim. et de Phys. 16, 304. van't Hoff, Studien zur chemischen Dynamik 1896. — [3]) Friedel u. Ladenburg, Ann. de Chim. et de Phys. [4] 23, 430. — [4]) Mitscherlich, Berl. Ber. 26, 399. — [5]) Ewan, Zeitschr. f. physik. Chem. 16, 340. — [6]) van de Stadt, l. c. 12, 322.

D. Die fortschreitende Reaktionswelle.

Bisher handelte es sich um die Geschwindigkeit einer Reaktion, welche sich durch die ganze der Umwandlung fähige Masse gleichmäfsig und gleichzeitig zeigt. Nur bei der vorübergehenden Erörterung der Kontaktwirkungen war von einer lokalen Wirkung die Rede, welche jedoch lokalisiert blieb. Die Erscheinungen, die jetzt vorzuführen sind, betreffen die in einem reaktionsfähigen Körper oder Gemisch von lokalen Ursachen eingeleiteten Umwandlungen, die sich durch die ganze Masse hindurch fortpflanzen.

Die Möglichkeit einer derartigen Fortpflanzung ist dadurch gegeben, dafs eine Reaktion Erscheinungen oder Änderungen hervorrufen kann, die umgekehrt im Stande sind, die Reaktion einzuleiten oder zu beschleunigen. Von gröfster Bedeutung sind diesbezüglich die Temperatur und der Druck, und so kann sich durch eine der Reaktion fähigen Mischung oder Substanz eine Welle von hoher Temperatur oder hohem Druck fortpflanzen, die vollständige oder nahezu vollständige Umwandlung zur Folge hat. Erstere ist die altbekannte, u. a. von Bunsen untersuchte, durch Gase z. B. sich fortpflanzende Verbrennungserscheinung; letztere ist die erst in der neueren Zeit u. a. von Berthelot studierte Explosionswelle.

1. Die fortschreitende Verbrennung.

Bekanntlich sind Körper oder Mischungen, wie Knallgas, Schiefspulver u. s. w., im Stande, durch lokale Erhitzung totale Umwandlung zu erleiden. Grundbedingung in derartigen Fällen ist, dafs die Temperatur, welche nötig ist um die Reaktion einzuleiten, die sog. „Entzündungstemperatur“, tiefer liegt als diejenige, welche durch das Stattfinden der Reaktion erreicht wird, die sog. „Verbrennungstemperatur“. Über diese beiden Temperaturen sei also zunächst das Wesentliche vorgeführt.

a. Verbrennungstemperatur. Die infolge einer Umwandlung auftretende Temperatur, bei Verbrennungen als „Verbren-

nungstemperatur“ bezeichnet, läfst sich in erster Linie direkt bestimmen. Mallard und Le Chatelier[1]) z. B. fanden dieselbe mit der Platinrhodiumthermosäule[2]) des letzteren für die Mischung von Kohlenoxyd und Sauerstoff im Verhältnis $2CO:O_2$ auf 3200°; wurde statt Sauerstoff die entsprechende Menge Luft genommen, so ergab sich 2050°. Theoretisch handelt es sich um die Frage nach der Temperatur, bis zu welcher das Produkt der Umwandlung durch die bei der Umwandlung entwickelte Wärme erhitzt werden kann[3]). Ist die Wärmeentwickelung in Kalorieen W, die specifische Wärme konstant S, so ist die Temperatursteigung $\varDelta$ gegeben durch:

$$\varDelta = \frac{W}{S}.$$

Bei Einführung von Zahlen ist in Bezug auf die entwickelte Wärme die allerdings geringe Differenz zu berücksichtigen zwischen beiden Fällen, dafs die Verbrennung bei konstantem Volumen (in der kalorimetrischen Bombe also) oder bei konstantem Druck (in gewöhnlicher Weise bestimmte Verbrennungswärme) vor sich geht. Ersteres ist der Fall bei Explosion in geschlossenem Raume, letzteres in der Flamme, und offenbar wird infolge der freien Ausdehnung im letzten Falle eine Wärmemenge in Arbeit verwandelt, die für jedes Kilogrammmolekül in Kalorieen:

$$APV = 2T,$$

also bei gewöhnlicher Temperatur $2(273 + 17) = 580$ beträgt.

Die Verbrennungswärme bei konstantem Druck W_P, wurde für Kohlenoxyd pro Kilogrammmolekül ($CO = 28$) zu 68000 gefunden. Entsprechend der Gleichung

$$2CO + O_2 = 2CO_2$$

tritt dabei nicht eine Volumenvermehrung, sondern eine Volumenabnahme ein, welche pro Kilogrammmolekül Kohlenoxyd einem halben Kilogrammmolekül, also 290 Kalorieen, entspricht. Dieselben sind in den obigen 68000 enthalten und bei konstantem Volumen, bei Explosion in geschlossenem Raume, für W_V, wäre also

---

[1]) Compt. rend. 93, 1014. — [2]) Holborn, Physikalisch-technische Reichsanstalt 1896. — [3]) Bunsen, Gasometrische Methoden 1877, S. 308.

68000 — 290 = 67710 als Grundlage der Berechnung zu nehmen. In der obigen Gleichung entspricht demnach W einer dieser beiden Zahlen, unter Annahme, dafs auch bei der schon durch die Umwandlung erreichten Temperatur die Vereinigung von Kohlenoxyd und Sauerstoff eine totale, die Kohlensäure also noch nicht dissociiert sei. Demnach:

W_V = 67710 (bei Explosion eines Kohlenoxydsauerstoffgemisches)
W_P = 68000 (in der Flamme von Kohlenoxyd in Sauerstoff).

Mit der specifischen Wärme (S) liegt die Sache weniger einfach. Zunächst ist die Differenz zwischen derjenigen, welche bei konstantem Volumen (S_V) und konstantem Druck (S_P) anzusetzen ist, eine viel gröfsere. Dieselbe entspricht der Arbeitsleistung bei freier Ausdehnung unter konstantem Druck P, also $APd.V$ in Kalorieen, somit

$$S_P d.T = S_V d.T + APd.V;$$

handelt es sich um das Kilogrammmolekül und beziehen sich also darauf die Werte von S_P und S_V, so ist:

$$APV = 2T$$

und

$$APd.V = 2d.T,$$

somit:

$$S_P = S_V + 2.$$

In zweiter Linie ist aber auf die Änderung der specifischen Wärme mit der Temperatur Rücksicht zu nehmen. Bei konstantem Volumen wurde für Kohlensäure durch Mallard und Le Chatelier[1]) gefunden:

$$S_V = 6{,}3 + 0{,}00564\,t - 0{,}00000108\,t^2.$$

Berthelot und Vieille[2]) finden zwischen 2000° und 4000°:

$$S_V = 19{,}1 + 0{,}0015\,(t - 2000) = 16{,}1 + 0{,}0015\,t.$$

Für Stickstoff zeigte sich:

$$S_V = 5 + 0{,}00062\,t$$

und zwischen 2000° und 4000°:

$$S_V = 6{,}7 + 0{,}0016\,(t - 2000) = 3{,}5 + 0{,}0016\,t.$$

---

1) Compt. rend. 93, 1014. — 2) l. c. 95, 1280; 96, 116, 1218, 1358, 1882; Ann. de Chim. et de Phys. [6] 4, 17.

Berechnen wir jetzt die oben als 2050° angegebene Verbrennungstemperatur bei freier Ausdehnung der Kohlenoxydluftmischung nach der Gleichung:

$$2\,CO + O_2 + 4\,N_2 = 2\,CO_2 + 4\,N_2,$$

wo Luft also durch den annähernd richtigen Ausdruck ihrer Zusammensetzung ($O_2 + 4\,N_2$) dargestellt ist.

Ist die Anfangstemperatur 0°, so ist für Erwärmung der Verbrennungsprodukte von einem Kilogrammmolekül Kohlenoxyd bis zur Temperatur von 2000° nach Mallard und Le Chatelier eine Wärmemenge nötig von:

$$\int_0^{2000}(8{,}3 + 0{,}00564\,t - 0{,}00000108\,t^2)\,d.t + 2\int_0^{2000}(7 + 0{,}00062\,t)\,d.t$$

$$= 22{,}3\,t + 0{,}00344\,t^2 - 0{,}00000036\,t^3 = 55\,480.$$

Für Erwärmung oberhalb 2000° bleiben also noch 68000 — 55480 = 12520 Kalorieen. Benutzen wir Berthelot-Vieilles Ausdruck für diese höheren Temperaturen:

$$\int_{2000}^{t}(18{,}1 + 0{,}0015\,t)\,d.t + 2\int_{2000}^{t}(5{,}5 + 0{,}0016\,t)\,d.t$$

$$= 29{,}1\,t + 0{,}00235\,t^2 - 67\,600.$$

Also ist der Wert von t aus der Gleichung:

$$29{,}1\,t + 0{,}00235\,t^2 - 67\,600 = 12\,520$$

oder

$$29{,}1\,t + 0{,}00235\,t^2 = 80\,120$$

zu bestimmen, was

$$t = 2322$$

statt des gefundenen 2050 ergiebt. Die Differenz ist wohl wesentlich zurückzuführen auf die Unsicherheit des specifischen Wärmewertes bei hohen Temperaturen (Le Chateliers und Berthelots Formel geben für Kohlensäure und Stickstoff bei 2000° resp. 15,26 oder 19,58 und 8,4 oder 8,7) und auf Wärmeverluste während der Verbrennung.

b. Entzündungstemperatur. Indem die Verbrennungstemperatur also experimentell festgestellt werden kann und auch auf theoretischer Grundlage rechnerisch zu erhalten ist, liegt in Bezug auf die Entzündungstemperatur von beiden Seiten Unsicherheit vor.

Die Resultate der direkten Bestimmung zeigen sich in hohem Grade von Umständen abhängig. Für Knallgas z. B. fanden Mallard und Le Chatelier[1]) 500 bis 600° beim Erhitzen im geschlossenen Gefäfse; Victor Meyer[2]) bestätigt diese Beobachtung im wesentlichen, bemerkt aber, dafs die bei diesen Temperaturen schon eintretende langsame Oxydation das Resultat beeinflussen kann. Langsam strömendes Gas, durch eine geheizte Röhre geführt, entzündet sich noch nicht bei 650° (Temperatur des siedenden Bromzinks), wohl aber bei 730° (siedendes Chlorzink)[3]); Hélier[4]) teilte vor Kurzem mit, dafs beim Strömen durch ein Porzellanrohr erst bei 845° Explosion erfolgt; Mitscherlich[5]) giebt zunächst 671° als ganz konstanten Temperaturpunkt an, berichtet dann aber in einer späteren Mitteilung[6]), dafs die betreffende Temperatur bei Benutzung von Glaskugeln je nach deren Dimensionen wechselt von 620 bis 710°.

Bei den befolgten Methoden ist dann auch der Einflufs vom Kontakt mit dem erhitzenden Körper, Glaswand z. B., und von vorangehender langsamer Verbrennung kaum zu vermeiden. Frei davon ist die von Bunsen[7]) befolgte Methode, welche auf dem Grundsatze beruht, dafs bei fortschreitender Verbrennung die Verbrennungstemperatur höher liegt als die Entzündungstemperatur, und dafs, im Grenzfalle, wo die Verbrennungserscheinung gerade noch oder eben nicht mehr fortschreitet, beide Temperaturen einander gleich sind. Die obigen Bestimmungen haben für diesen Satz schon Bestätigung gebracht in dem Sinne, dafs für Kohlenoxyd z. B. von Meyer eine zwischen 650° und 730° liegende Entzündungstemperatur gefunden wurde, also jedenfalls weit unter der Verbrennungstemperatur. Indem nun von Bunsen dem Knallgase zur Erniedrigung der Verbrennungstemperatur Sauerstoff zugesetzt wird, findet er die fortschreitende Verbrennung noch möglich in der Mischung von einem Volumen Knallgas und 9,35 Sauerstoff; nicht mehr dagegen in derjenigen von

---

[1]) Annales des Mines 4, 274. — [2]) Krause u. Meyer, Lieb. Ann. 264, 85. — [3]) Freyer u. Meyer, Berl. Ber. 25, 622; Zeitschr. f. physik. Chem. 11, 28. — [4]) Berl. Ber. 26, 162. — [5]) l. c. S. 400. — [6]) Compt. rend. 122, 566. — [7]) Gasometrische Methoden 1877, S. 338.



einem Volumen Knallgas und 10,47 Sauerstoff. Nehmen wir dem entsprechend 1 Knallgas und 9,91 Sauerstoff als Grenze an, so handelt es sich darum, die Verbrennungstemperatur für diese Mischung zu bestimmen. Bunsen berechnet 740°, welche Temperatur also auch der Entzündungstemperatur entsprechen würde.

Von theoretischer Seite besteht in Bezug auf die Entzündungstemperatur Unsicherheit. Von dem Standpunkte aus, dafs es eine Grenze giebt für den sog. Zustand des „scheinbaren Gleichgewichts“, eine von Druck und Temperatur abhängige Grenze (S. 207), ist die Entzündung einfach eine Folge vom Überschreiten dieser Grenze. Letztere ist dann also festzustellen, nur mufs sie, falls überhaupt existierend, in hohem Grade von Umständen abhängen, da z. B. schon das Fortnehmen von Feuchtigkeit viele Verbrennungserscheinungen überhaupt unmöglich macht (S. 212). Jedenfalls aber ist man zur Annahme einer derartigen Grenze für die Erklärung der fortschreitenden Verbrennung nicht genötigt. Sämtlichen bis dahin in dieser Richtung untersuchten Verbrennungserscheinungen geht eben eine schon unterhalb der Entzündungstemperatur merkbare langsame Verwandlung voran. Die Wärmewelle, welche sich nach lokalem Erhitzen, durch eine Gasmischung z. B., fortpflanzt, ist also bei allmählich ansteigender Temperatur von allmählich zunehmender Umwandlung begleitet, die schliefslich durch die damit verbundene Wärmeentwickelung in der Welle, welche sonst offenbar unter Temperaturabnahme fortschreitet, eine Temperatursteigung verursacht und so zur Explosion führt. Die Entzündungstemperatur wäre demnach ganz scharf diejenige Temperatur, bei welcher der Wärmeverlust, welcher die fortschreitende Wärmewelle durch Leitung u. s. w. erleidet, gerade durch die Wärmeentwickelung der gleichzeitig vor sich gehenden Reaktion gedeckt wird.

c. Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit. Neben Verbrennungs- und Entzündungstemperatur ist die Geschwindigkeit, womit die Verbrennung fortschreitet, ein charakteristischer Faktor. Dieselbe wurde zuerst von Bunsen [1]), neuerdings von Michelson [2])

---

[1]) Gasom. Methoden 1877, S. 317. — [2]) Zeitschr. f. physik. Chem. 3, 493.

bestimmt, im letzten Falle derart, daſs man die betreffende Gasmischung mit einer Geschwindigkeit ausströmen lieſs, die gerade das Zurückgehen der Verbrennungserscheinung hindert. Leicht geschieht dies unter Benutzung einer längeren Glasröhre, worin man sich die Flamme hin oder her bewegen sieht, je nachdem man den die Geschwindigkeit regelnden Quetschhahn einstellt. Ist die Flamme in Ruhe, so ergiebt sich die Fortpflanzungsgeschwindigkeit in Centimetern pro Sekunde (u) aus der Beziehung:

$$V = u\,S,$$

worin V das in der Sekunde ausströmende Volumen in cm^3, S den Querschnitt in cm^2 vorstellt. Folgende Zahlen wurden erhalten, worin n die Volumenprozente des brennbaren Gases:

Kohlenoxyd und Sauerstoff:

$n =$	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85	90	95
$u =$	30	40	49	58	66	73	80	84	88	91	91	85	70	45	20

Wasserstoff und Sauerstoff:

$n =$	19,4	21,8	83,8	86,9
$u =$	121	151	582	447

Die Maximalgeschwindigkeit entspricht also nicht derjenigen Mischung, welche die Gase im der Umwandlung entsprechenden Verhältnisse enthält. Nicht unerwähnt bleibe aber, daſs Bunsen andere Resultate erhielt, für Knallgas z. B. 34 Mr in der Sekunde, hier nur von 1,21 bis 5,82.

Theoretisch betrachtet[1]), hängt diese Geschwindigkeit wahrscheinlich mit der Verbrennungstemperatur (T_v), der Entzündungstemperatur (T_e), der Temperatur des Gemisches (T), der Leitfähigkeit für Wärme (L) und der specifischen Wärme (S) zusammen. Unter vereinfachenden Voraussetzungen und richtiger Wahl der Einheiten wird, falls die verbrannte Schicht auf $T_v - x$ gesunken ist, indem sie die unverbrannte auf $T + x$ gehoben hat, die Temperatursteigung in der Zeiteinheit ausgedrückt durch:

$$\frac{d.x}{d.t} = \frac{L}{S}\,[(T_v - x) - (T + x)] = \frac{L}{S}\,(T_v - T - 2x)$$

und nach Integration

1) Mallard et Le Chatelier, Ann. des Mines [7] 7, 343.

$$l.(T_v - T - 2x) = -2\frac{L}{S}t + \text{Konst.},$$

worin für $t = 0$, $x = 0$ also

$$\text{Konst.} = \frac{L}{S}(T_v - T),$$

und somit

$$t = \frac{S}{2L}l.\frac{T_v - T}{T_v - T - 2x}.$$

Die Entzündungstemperatur T_e ist demnach erreicht nach einer Zeit:

$$t = \frac{S}{2L}l.\frac{T_v - T}{T_v - T - 2T_e},$$

womit die Geschwindigkeit umgekehrt proportional wäre.

2. Die Explosionswelle.

Eine zweite Fortpflanzungserscheinung in reaktionsfähigen Gemischen oder Substanzen ist erst in neuerer Zeit Gegenstand der Untersuchung geworden. Indem schon Andeutungen für die Möglichkeit einer viel gröfseren Fortpflanzungsgeschwindigkeit in Explosivstoffen vorlagen, wurde erst von Berthelot und Vieille und gleichzeitig von Mallard und Le Chatelier die betreffende Erscheinung verfolgt und es zeigte sich, dafs neben der gewöhnlichen fortschreitenden Verbrennung, die im Knallgas mit einigen Metern in der Sekunde vor sich geht, in derselben Mischung eine Reaktionswelle mit der etwa tausendfachen Geschwindigkeit sich fortbewegen kann. Ob die eine oder die andere Reaktionsform eintritt, hängt wesentlich von der einleitenden Ursache ab: beim Entzünden, durch Wärme also, entsteht die Verbrennungswelle; durch lokale kräftige Explosion (z. B. von Knallquecksilber), durch Druck also, entsteht die Explosionswelle.

Der Mechanismus, wodurch die Fortpflanzung der Explosionswelle ermöglicht wird, ist noch nicht völlig aufgeklärt. Thatsache ist, dafs Reaktionen durch Druck resp. Stofs eingeleitet werden können und dafs sie Druck entwickeln. Also, falls der entwickelte Druck denjenigen übersteigt, welcher zur Einleitung nötig ist, sind alle Bedingungen für das Fortschreiten der Reaktion gegeben. Wir wollen also nacheinander diese beiden Druckgröfsen betrachten.

a. Druck, welcher die Reaktion einleitet. Die Temperatursteigerung, welche durch eine plötzliche Druck- resp. Volumenänderung in einem Gase erfolgt, wird bekanntlich durch die Gleichung

$$\frac{T}{T_1} = \left(\frac{v_1}{v}\right)^{k-1}$$

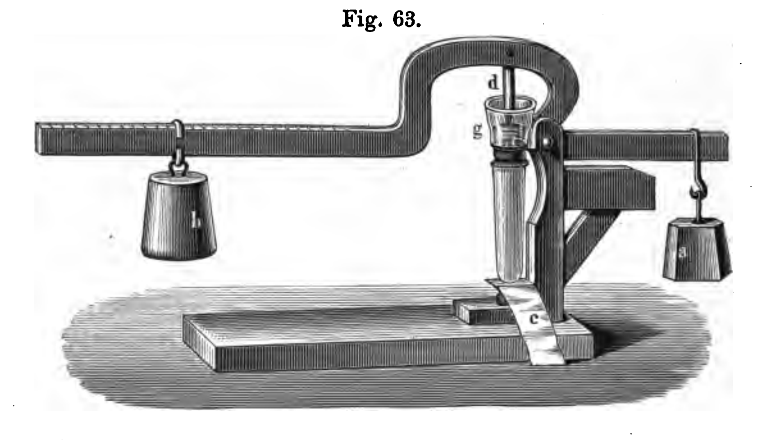
bestimmt[1]), worin T_1 und v_1 Anfangstemperatur und -volumen vorstellen, z. B. 273 (0° C.) und 1 Atmosphäre, während k dem Verhältnis der beiden specifischen Wärmen entspricht. Berechnen wir für Kohlenoxyd, wie hoch der Druck (p in Atmosphären) ist, der die Entzündungstemperatur T einleitet, unter der Annahme also, dafs derselbe durch den Druck nicht geändert wird. Es wird dann $k = 1{,}41$, also:

$$\frac{T}{273} = p^{0{,}41}.$$

Die S. 244 angeführten extremen Werte für die Entzündungstemperatur sind 650° und 730°, wonach p zwischen 19,5 und 23,9 Atmosphären liegen mufs.

b. Druck, durch die Reaktion erzeugt. Der Druck, welchen die Reaktion erzeugt, ist wohl zuerst von Bunsen[2]) gemessen in dem Fig. 63 abgebildeten Apparate. Das die explo-

Fig. 63.



[1]) Clausius, Mechanische Wärmetheorie 1887, S. 65. — [2]) Gasometrische Methoden 1877, S. 319. Mallard et Le Chatelier, Compt. rend. 93, 1014.

sive Mischung enthaltende Gefäfs ist oben durch eine aufgeschliffene Deckplatte abgeschlossen, welche in *d* durch einen in *b* und *a* belasteten Hebel angedrückt wird. Das fixierte Gewichtsstück *a* dient zum Balancieren des längeren Hebelarmes, auf dessen Einteilung das Gewichtsstück *b* verschiebbar ist, um den auf den Verschlufs des Explosionsgefäfses lastenden Druck beliebig variieren zu können. *c* ist ein Stanniolbausch, welcher mittels eines durch den Boden des Explosionsgefäfses luftdicht hindurchgeführten Platindrahtes mit dem Quecksilberinhalt des Gefäfses in leitender Verbindung steht. Um den Induktionsfunken durch die ganze Höhe der Gassäule hindurchschlagen zu lassen, hat man daher nur nötig, den einen Zuleitungsdraht mit dem metallenen Hebelarm, den anderen mit dem Stanniolbausch zu verbinden. Wenn der durch das Abbrennen des Gases verursachte Druck geringer ist, als der von dem Hebelarm auf die Glasplatte ausgeübte, so verbrennt das Gas ohne erheblich hörbare Explosion; im entgegengesetzten Falle wird das Sperrwasser oberhalb des Deckels unter geräuschvoller Explosion emporgeschleudert. Die Druckgrenzen, bei denen einerseits noch ruhige und anderseits schon mit starker Explosion verbundene Verbrennung eintritt, lassen sich so nahe rücken, dafs man das Mittel als den gesuchten Druck betrachten kann:

Überdruck in Atmosphären.

Kohlenoxyd mit Sauerstoff	10,2,	ruhige Verbrennung
„ „ „	10,04,	heftige Explosion.

Mittel 10,12 Atmosphären Überdruck; also Druck in der Mischung 11,12 Atmosphären [1]).

Auch rechnerisch läfst sich die Druckentwickelung verfolgen, indem zunächst die Temperatur ermittelt wird, welche durch die Explosion eintritt nach S. 243. Es handelt sich dann um die Wärmeentwickelung W_V bei Kohlenoxydverbrennung ohne Volumenänderung, dieselbe ist nach S. 242 pro Kilogrammmolekül:

$$W_V = 67\,710.$$

Zum Erwärmen des Reaktionsproduktes, der Kohlensäure, auf

---

[1]) Siehe auch Berthelot, Ann. de Chim. et de Phys. [6] 4, 14.

2000° hat man jetzt mit der specifischen Wärme bei konstantem Volumen (S_V) zu rechnen und bekommt:

$$\int_0^{2000} (6{,}3 + 0{,}00564\,t - 0{,}00000108\,t^2)\,d.t$$

$$= 6{,}3\,t + 0{,}00282\,t^2 - 0{,}00000036\,t^3 = 21\,000.$$

Für Erwärmung oberhalb 2000° bleiben also noch 67 710 — 21 000 = 46 710 Kal., dieselben entsprechen:

$$\int_{2000}^{t} (16{,}1 + 0{,}0015\,t)\,d.t$$

$$= 16{,}1\,t + 0{,}00075\,t^2 - 35\,200,$$

also

$$16{,}1\,t + 0{,}00075\,t^2 = 35\,200 + 46\,710 = 81\,910,$$

wonach

$$t = 4247.$$

War anfangs Atmosphärendruck, so ist für eine Umwandlung

$$2\,CO + O_2 = 2\,CO_2$$

entsprechend Änderung der Molekülzahl von 3 auf 2, ohne Temperatursteigung ein Enddruck von $^2/_3$ Atmosphäre zu erwarten; also mit Temperatursteigung auf 4247°:

$$\frac{2}{3}\left(1 + \frac{4247}{273}\right) = 11 \text{ Atmosphären.}$$

Versuchsresultat und Berechnung würden also darin übereinstimmen, dafs der entwickelte Druck nicht ausreicht, um die Entzündungstemperatur zu erzeugen, da hierfür nach S. 248 20 bis 24 Atmosphären notwendig sind. Jedoch wiesen Mallard und Le Chatelier nach, dafs bei Benutzung eines Druckindikators von Deprez vorübergehende Drucke auftreten, die bedeutend höher sind als obige 11 Atmosphären, welche Erscheinung wohl dahin zu erklären ist, dafs schon zusammengedrückte Schichten zur Verbrennung kommen. Entsprechend fand Dixon, dafs Glasröhren, die einen Druck von 25 Atmosphären aushielten, von der Explosionswelle in Kohlenoxydsauerstoff zu feinem Pulver zertrümmert wurden, während sie die gewöhnliche Verbrennungswelle aushielten. Wird dann auch der Druck aufgeführt, indem schon zusammengedrückte Gasschichten explodieren, so würde dies einen allmählich ansteigenden, lokalen, vorübergehenden

Druck veranlassen, deren obere Grenze gegeben ist, indem zunächst angenommen wird, dafs die betreffende Schicht auf die nach S. 248 nötigen 19,5 Atmosphären gebracht ist, um die Entzündungstemperatur von 650° zu erreichen, und dafs jetzt die Explosion eintritt unter Temperatursteigung um 4247° nach S. 250. Der Enddruck wird dann:

$$\frac{2}{3}\,19{,}5\left(1+\frac{4897}{273}\right)=245{,}7 \text{ Atmosphären.}$$

c. Die Geschwindigkeit der Explosionswelle. Zur Bestimmung der sehr grofsen Geschwindigkeit, um die es sich bei der Explosionswelle handelt, wurde ein etwa 40 m langes Bleirohr von mindestens 5 mm innerem Diameter im Zickzack auf einem Holzgestell angebracht und vermittelst Ein- und Ausflufshahn, die dann geschlossen wurden, mit der explosiven Mischung gefüllt. Am einen Ende ist eine kleine Knallquecksilberpastille von etwa 0,01 g angebracht, welche elektrisch entzündet wird; die fortschreitende Explosion zerbricht an der anderen Endstelle durch Zertrümmerung eines Streifens Zinnfolie den elektrischen Strom, und mit einem Chronometer von Le Boulangé wird die Zeit, welche zwischen Einleiten des Stromes und Unterbrechung desselben verfliefst, gemessen. Einige Resultate seien mitgeteilt an der Hand der Erklärung, welche von der beobachteten Geschwindigkeit gegeben wurde.

Berthelot[1]) bringt die Geschwindigkeit (θ) der Explosionswelle in Beziehung zur fortschreitenden Bewegungsgeschwindigkeit der Moleküle bei der Reaktionstemperatur (T). Nach Clausius ist dieselbe dann:

$$\theta = 29{,}354\sqrt{\frac{T}{d}},$$

worin d die Dichte der Reaktionsprodukte, bezogen auf Luft. Berthelot berechnet dabei T aus der entwickelten Wärme und der specifischen Wärme der Produkte bei konstantem Druck.

Dixon[2]) sieht in der Explosionswelle das Analogon der

[1]) Berthelot, Sur la force des matières explosives 1883, p. 118. — [2]) Bakerian Lecture. Phil. trans. of the Roy. Soc. 1893.

Schallwelle, deren Geschwindigkeit er bei Verbrennung von Cyan z. B.

$$C_2N_2 + O_2 = 2CO + N_2$$

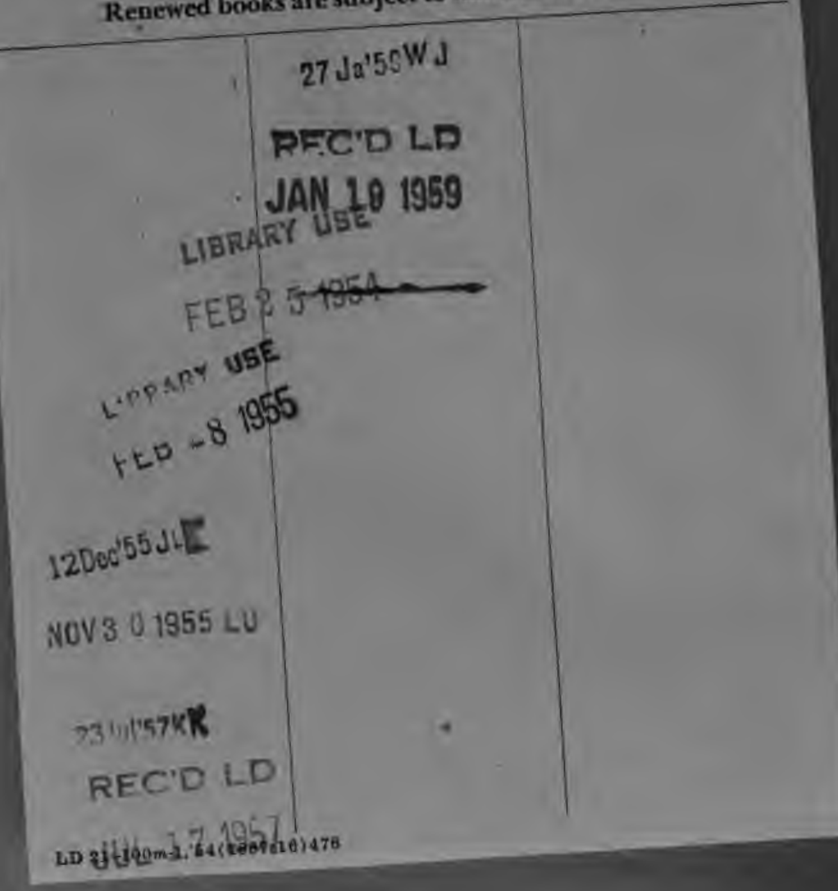
auf 2310 Mr. in der Sekunde berechnet.

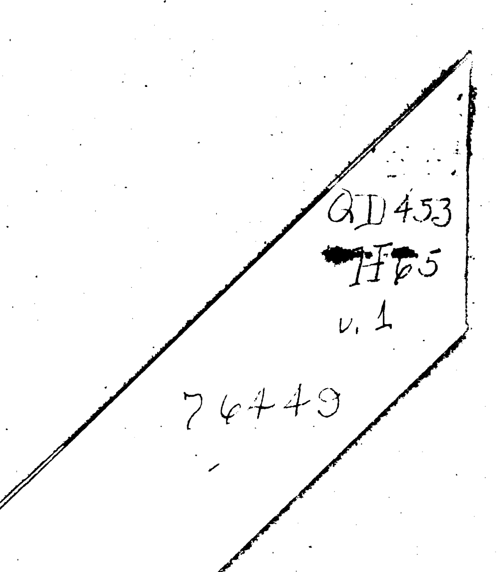
Ohne näher auf diese beiden Rechnungsweisen einzugehen, sei deren Resultat mit der Erfahrung zusammengestellt und dabei speciell die gröfsten und kleinsten Geschwindigkeiten berücksichtigt; es handelt sich dabei um Mischungen mit Sauerstoff von entsprechenden Mengen:

	Ber. (Berthelot)	Gef. (Berthelot)	Gef. (Dixon)	Ber. (Dixon)
Wasserstoff . . .	2810	2831	2821	3416
Acetylen	2482	2660	2391	—
Äthylen	2210	2517	2364	—
Cyan	2195	2490	2321	2310
Äthan	2363	2483	—	—
Methan	2287	2427	2322	—
Kohlenoxyd . . .	1090	1940	—	—
Chlorknallgas . .	—	1571	1729	1830








QD453
H65
v. 1
76449



